

537, 959

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 7 月 1 日 (01.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/055110 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 79/08,  
B32B 27/34, C23C 18/22, H05K 1/03
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015928
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 12 日 (12.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-362485  
2002 年 12 月 13 日 (13.12.2002) JP  
特願 2003-70696 2003 年 3 月 14 日 (14.03.2003) JP  
特願 2003-71058 2003 年 3 月 14 日 (14.03.2003) JP
- (74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHI, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府 大阪市中央区 谷町二丁目 2 番 2 号 N S ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ): 田中 滋
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC POLYIMIDE RESIN FILM, MULTILAYER BODY AND METHOD FOR MANUFACTURING PRINTED WIRING BOARD COMPOSED OF SAME

(54) 発明の名称: 熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム、積層体およびそれからなるプリント配線板の製造方法

(57) Abstract: A multilayer body having a two-layer or three-layer structure in which a thermoplastic polyimide layer is formed on one or both sides of a non-thermoplastic polyimide film and the surface of the thermoplastic polyimide layer is subjected to a surface treatment is disclosed. A multilayer body comprising a polymer film and a polyimide resin composition layer which is formed on one or both sides of the polymer film and contains a polyimide resin having a specific structure and a thermosetting component is also disclosed. A resin film at least one side of which has such a surface profile that the arithmetical mean roughness (Ra1) measured at a cut-off of 0.002 mm is 0.05-1  $\mu$ m and the ratio of Ra1 to the roughness (Ra2) measured at a cut-off of 0.1mm (Ra1/Ra2) is 0.4-1 and a multilayer body composed of such a resin film are further disclosed. By using these multilayer bodies, a printed wiring board which is excellent in adhesiveness and enables formation of a very small wiring circuit can be obtained.

(57) 要約: 非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面あるいは両面に熱可塑性ポリイミド層を形成した 2 層または 3 層構造とし、その片面あるいは両面の熱可塑性ポリイミド層表面に表面処理を行うことにより得た積層体、高分子フィルムとその片面若しくは両面に特定の構造を有するポリイミド樹脂と熱硬化成分を含むポリイミド樹脂組成物層を設けてなる積層体、少なくとも片面の算術平均粗さのカットオフ値 0.002 mm で測定した値 Ra1 が、0.05  $\mu$ m 以上 1  $\mu$ m 以下であり、カットオフ値 0.1 mm で測定した値 Ra2 との比 Ra1/Ra2 が 0.4 以上 1 以下である表面形状を有する樹脂フィルムおよびそれからなる積層体により、微細な配線回路の形成が可能で、しかも優れた接着性を有するプリント配線板を提供する。

WO 2004/055110 A1

## 明 細 書

### 熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム、積層体 およびそれからなるプリント配線板の製造方法

#### 技術分野

本発明は、電気・電子機器等に広く使用されるプリント配線板に用いる熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料、熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム、積層体およびそれからなるプリント配線板の製造方法に関する。

#### 背景技術

近年、電子機器の高機能化、小型化に伴い、それらに用いられる電子部品に対して、小型化、高速化、軽量化、高密度化、高信頼化等が求められてきている。そのため半導体素子パッケージ方法やそれらを実装する配線材料または配線部品も、より高密度、高機能、かつ、高性能なものが求められるようになってきた。そのため、最近では、配線板が多層化されるとともに、導体回路形成をする方法として、アディティブ法が採用されてきている。アディティブ法とは、基板上に無電解めっき等のめっきにより導体回路を形成する方法であり、高密度パターン形成に好適な方法である。

しかしながら、更なる配線板の配線幅の細線化にともなって、金属からなる導体回路と樹脂組成物からなる基板との接着性が問題となってきている。

めっきにより形成される金属と樹脂組成物からなる基板との接着性を確実にするために、樹脂組成物の表面を粗化することで接着性を改善する方法としてめっきを形成する表面を算術平均粗さ  $R_a$  が  $1 \sim 10 \mu m$  の範囲で粗化する方法で金属と樹脂界面の接着強度が  $10 N/cm$  以上と強固に

接着できる無電解めっき用フィルム状接着剤があるが（例えば、特開平11-26933号公報参照）、これは回路配線の配線幅／配線間隔（以下、 $L/S$ と称する。）が大きい場合には問題にはならないが、今後の更なる細線化の要求に対して不十分である。

近年の電子機器の小型化、高機能化の要求に伴い、回路の高密度化や薄型化が強く望まれており、特に $L/S$ の間隔が $25\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ 以下であるような微細回路形成方法の確立が重要な課題となっている。

通常プリント配線板においては、基板となる高分子フィルムと回路との間の接着はアンカー効果と呼ばれる表面の凹凸によって達成されている。そのため一般にフィルム表面を粗化する工程が設けられ、通常その表面には $R_z$ 値換算で $3\sim 5\mu\text{m}$ 程度の凹凸がつけられる。この様な基板表面の凹凸は形成される回路の $L/S$ の値が $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ より大きい場合には問題とならないが、 $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ 以下、特に $25\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ 以下の線幅の回路形成には重大な問題となる。その理由は、この様な高密度であり、かつ細線である回路線が基盤表面の凹凸の影響をうけるためである。従って、 $L/S$ の値が $25\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ 以下の回路の形成には、表面平滑性の高い高分子基板への回路形成技術が必要となり、その平面性は $R_z$ 値換算で $3\mu\text{m}$ 以下、さらに望ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下である必要がある。しかし、一般的に、この場合には、接着力として上記アンカー効果は期待出来なくなり、接着強度の向上は見込めないと考えられている。例えば、樹脂表面を粗化する方法として、エポキシ系樹脂表面の粗化表面に無電解めっきを施す方法が開示されている（例えば、特開2000-198907号公報参照）。しかし、表面粗度 $R_z$ が $3\mu\text{m}$ 以上であれば良好に接着するが、 $3\mu\text{m}$ 以下、特に $1\mu\text{m}$ 程度では $3\text{N}/\text{cm}$ 程度の接着性を示すのみであり、従来のフィルム表面を粗化する方法では、アンカー効果を期待するには、表面粗度が大きいことが必要と考えられてきた。そ

ここで、別の接着方法の開発が必要となった。

例えば、表面粗度が小さい樹脂表面に形成した回路配線との接着性改善について、ポリイミドフィルムにチタン系の有機化合物を添加することにより接着性を改善する技術、あるいは、Sn、Cu、Zn、Fe、Co、MnまたはPdからなる金属塩によってコートされた表面接着力の改善されたポリイミドなどが開示されている（例えば、特開平6-73209号公報（米国特許第5,227,224号明細書）、特許第1,948,445号明細書（米国特許第4,742,099号明細書）参照）。また、ポリアミド酸固化フィルムに耐熱性表面処理剤を塗布した後イミド化したポリイミドフィルムをメタライズする方法が開示されている（例えば、米国特許第5,130,192号明細書参照）。さらに、ポリイミドフィルムの表面にチタン元素を存在させる手法が開示されている（例えば、特開平11-71474号公報参照）。さらに、樹脂成形体の表面でポリイミドの原料となるピロメリット酸二無水物とオキシジアニリンを気相重合させた中間層を形成した後、真空蒸着法によりメタライジングする方法が開示されている（例えば、特開2002-192651号公報、国際公開第03/006553号パンフレット参照）。また、本発明者らによって熱可塑性ポリイミド表面に乾式めっき法により導体層を形成しそれを加圧および熱処理して融着せしめポリイミドと接着層との密着強度を強化する手法が開示されている（例えば、特開2002-113812号公報参照）。また、金属箔の接着性向上の取り組みとしては金属箔と熱可塑性ポリイミドを接着させる方法が開示されている（例えば、特開平08-230103号公報参照）。

これらのポリイミドフィルム表面に蒸着、スパッタリング等の物理的方法で形成した銅金属層は、通常のポリイミドフィルム表面に形成した銅金属層に比較して優れた接着強度を有している。しかし、真空プロセスを用

いる為、コストが高くなるという欠点を有している。

一方、回路基板にはより高密度の微細配線が求められると同時に、高分子フィルムとそのような微細回路配線との接着性の向上、高温高湿などのより厳しい環境下での安定性が求められるようになってきており、特に高分子フィルムと回路配線の接着性についても高温・高湿の環境に耐えることが要求されている。

さらに、両面に回路を形成するようなプリント配線板の場合には、配線板の両面を導通させるビアホール形成が不可欠である。そのため、その様なプリント配線板は通常、レーザーによるビアホール形成工程、デスミヤ工程、触媒付与工程、無電解めっき銅を施す工程等を経て回路形成がおこなわれる。

また、微細回路形成はレジスト膜を形成する工程、無電解めっき膜が露出している部分への電解銅めっき工程、レジスト被膜の除去工程、余分な無電解銅めっき皮膜のエッチング工程から成る、いわゆるサブトラクティブ法により行われる場合や、レジスト膜を形成する工程、無電解めっき膜が露出している部分への電解銅めっき工程、レジスト被膜の除去工程、余分な無電解銅めっき皮膜のエッチング工程から成る、いわゆるセミアディティブ法により製造される場合もある。したがって、配線回路と高分子フィルム間の接着性はこれらのプロセスに耐えるものである必要がある事は言うまでもない。

このように、フィルムの表面粗度の小さい場合において、高コストな方法、煩雑な方法をとらないでも十分な接着強度が得られ、しかも、高温・高湿の環境においても接着強度を維持することができ、かつ配線板の製造工程に耐えうる材料はこれまで見出されていない。

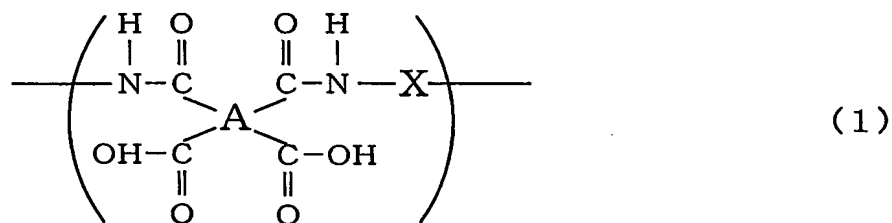
## 発明の開示

本発明は、表面に無電解めっき皮膜を形成した場合 5 N/cm 以上の接着強度を有するように表面処理した熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料に関する。

前記表面処理が、熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムの表面に凹凸を形成する表面処理、熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムの表層を一部除去する表面処理、または熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムの表面に凹凸を形成する表面処理および熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムの表層を一部除去する表面処理を併用する処理であることが好ましい。

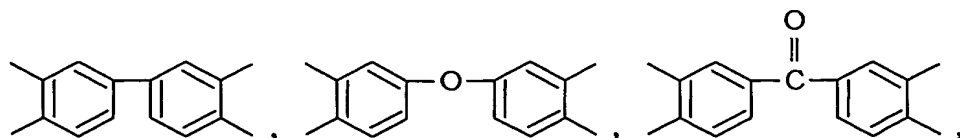
前記表面処理を施した熱可塑性ポリイミド表面の十点平均表面粗さ  $R_z$  が 3  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

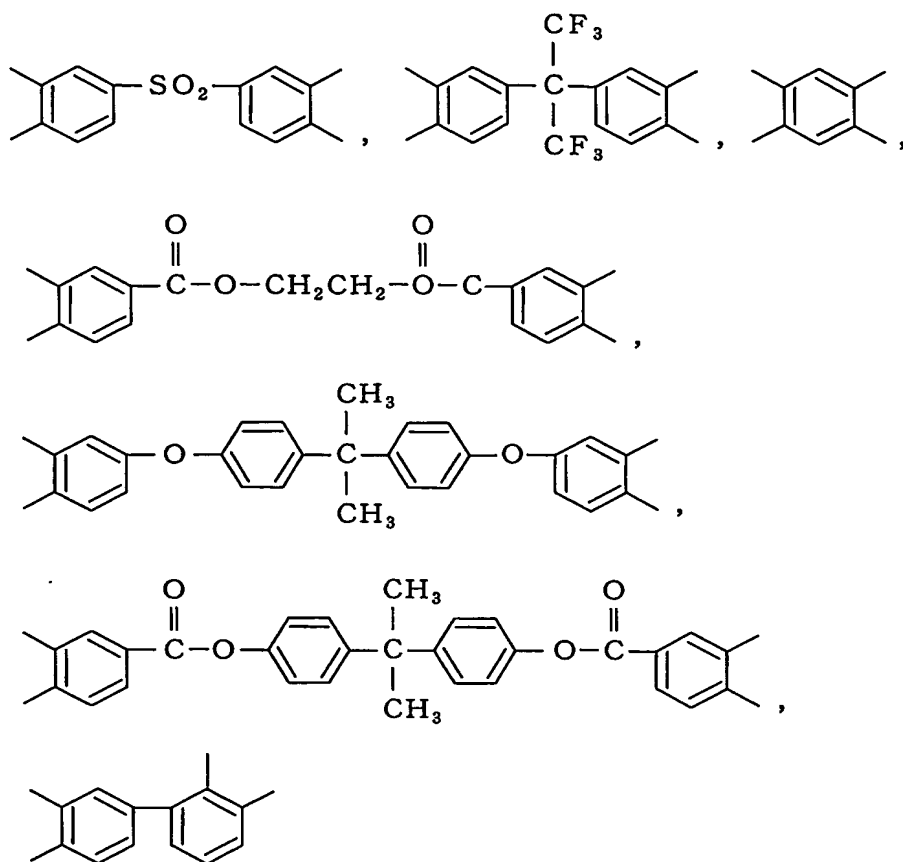
前記熱可塑性ポリイミド樹脂が下記一般式 (1)



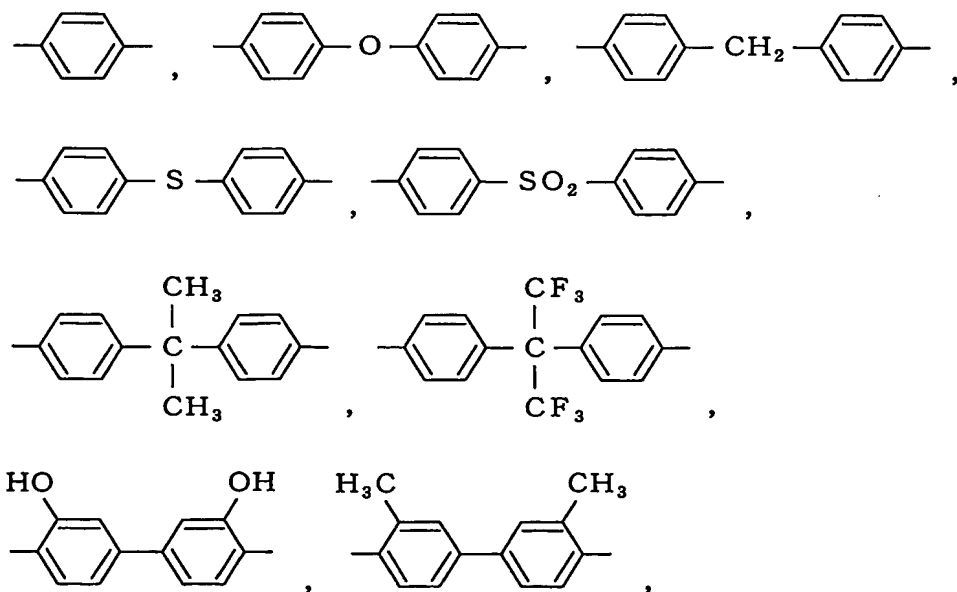
(式中、Aは下記式群 (2) から選択される一種以上の4価の有機基であり、Xは下記式群 (3) から選択される2価の有機基を示す) で表されるポリアミド酸を脱水閉環して得られる熱可塑性ポリイミドであることが好ましい。

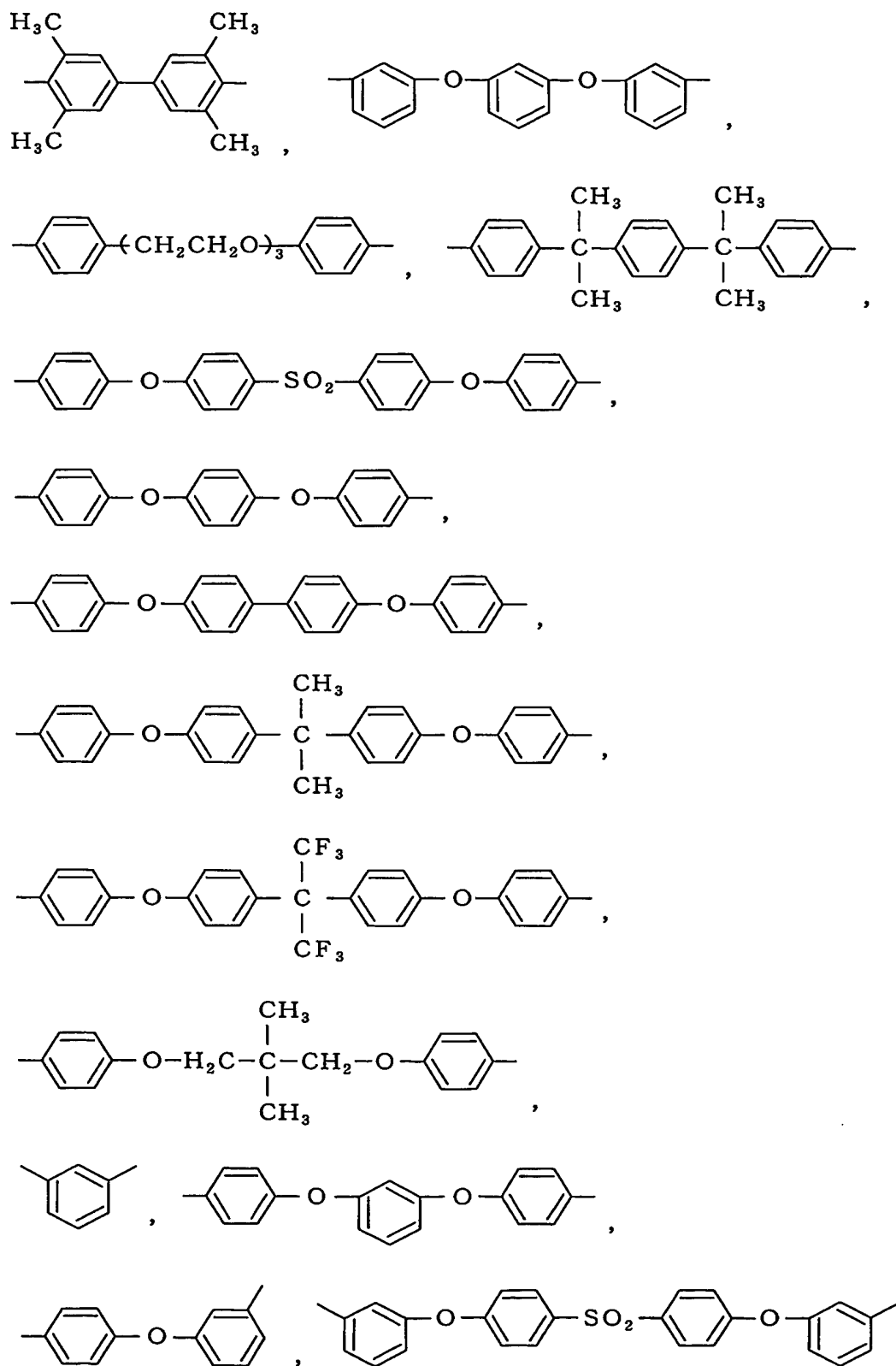
群 (2)





## 群 (3)





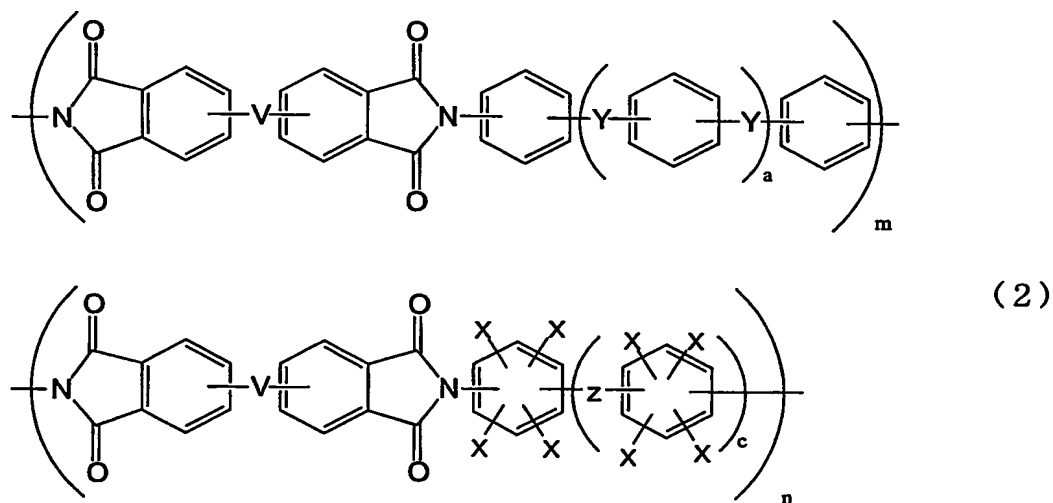


本発明は、非熱可塑性ポリイミドフィルム的一方の面に前記熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料からなる層が設けられた積層体に関する。

本発明は、非熱可塑性ポリイミドフィルム的一方の面に前記熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料からなる層が、他方の面が前記熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料からなる層、銅箔からなる層または接着層が設けられた積層体に関する。

非熱可塑性ポリイミド上に形成された熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料からなる層の厚さが $10\mu\text{m}$ 以下であり、かつ非熱可塑性ポリイミドフィルムの厚さ以下であることが好ましい。

本発明は、高分子フィルムとその少なくとも一方の面に熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分を含むポリイミド樹脂組成物からなる層の設けられた積層体であって、該熱可塑性ポリイミド樹脂が下記一般式(2)であらわされる構造を有する熱可塑性ポリイミド樹脂である積層体に関する。



(式中、 $m$ は1以上の整数、 $n$ は0以上の整数、 $V$ は、 $-\text{O}-$ または $-\text{O}-\text{T}-\text{O}-$ 、または $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{T}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ で、 $T$ は二価の有機基を表わす。 $Y$ は、同一または異なって $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、

$-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、または単結合を表わす。aおよびbは独立に0以上5以下の整数である。またZは、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_d-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、または単結合を表わす。cおよびdは独立に0以上5以下の整数であり、またXは独立の官能基であり同一または異なって、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{CN}$ から選ばれる1種または2種以上の官能基を含む。) )

熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分を含むポリイミド樹脂組成物からなるフィルムの設けられた面と反対の面に、熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分を含むポリイミド樹脂組成物からなるフィルムまたは接着層を設けてなることが好ましい。

本発明は、算術平均粗さのカットオフ値0.002mmで測定した値Ra1が、0.05μm以上1μm以下であり、カットオフ値0.1mmで測定した値Ra2との比Ra1/Ra2が0.4以上1以下である表面形状を少なくとも片面に有する樹脂フィルムに関する。

前記樹脂フィルムが、ポリイミド樹脂を含むことが好ましい。

本発明は、前記樹脂フィルムを少なくとも1層有する積層体に関する。

前記表面形状を有する表面に金属層が形成されたことが好ましい。

本発明は、前記積層体、または樹脂フィルムを用いてなるプリント配線板の製造方法に関する。

少なくとも無電解めっき銅を施す工程を含むことが好ましい。

積層体の熱可塑性ポリイミド樹脂および／または熱硬化成分を含むポリイミド樹脂組成物からなる層の面に金属箔を、他方の面に接着剤を介して内層配線板の回路面を対向させ、加熱および／または加圧を伴った方法で積層する工程と、該積層体の表面の金属箔を除去する工程を含むことが好ましい。

少なくともスパッタ法で金属層を形成する工程を含むことが好ましい。  
回路形成をサブトラクティブ法またはセミアディティブ法により行うことが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の構成例を示す図である。

図2は、本発明の構成例を示す図である。

図3は、本発明の構成例を示す図である。

図4は、本発明の構成例を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。

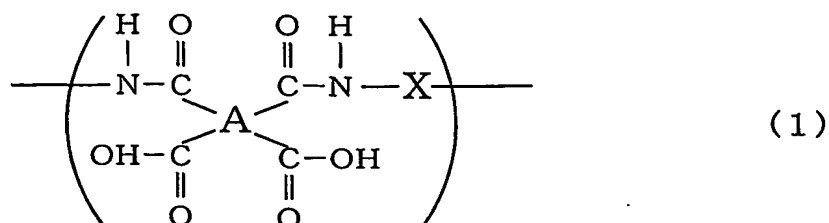
本発明の一つの態様は、熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料の表面に、特定の表面処理を施すことによって、エポキシ樹脂など、従来の材料と比較して、その表面粗度が小さいにも関わらず、接着強度が向上し、アンカー効果として期待される以上の十分な接着強度を発現するものである。

ここで言う熱可塑性ポリイミドは例えばピロメリット酸二無水物とオキシジアニリンとから合成されるいわゆる非熱可塑性ポリイミドとは異なり、ガラス転移温度を有し、ガラス転移温度以上の温度領域で塑性変形が可能である。

また、本発明の熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料は、熱可塑性ポリイミド樹脂のみからなる材料であることが好ましいが、他の成分、後述する接着層に用いられるような熱硬化性成分を含んでいてもよい。熱可塑性ポリイミド樹脂の含有量は、好ましくは30モル%以上、さらに好ましくは、50モル%以上である。熱可塑性ポリイミド樹脂の含有量が30モル%未満であると、接着層の表面粗さが小さい場合の接着強度が十分に得られな

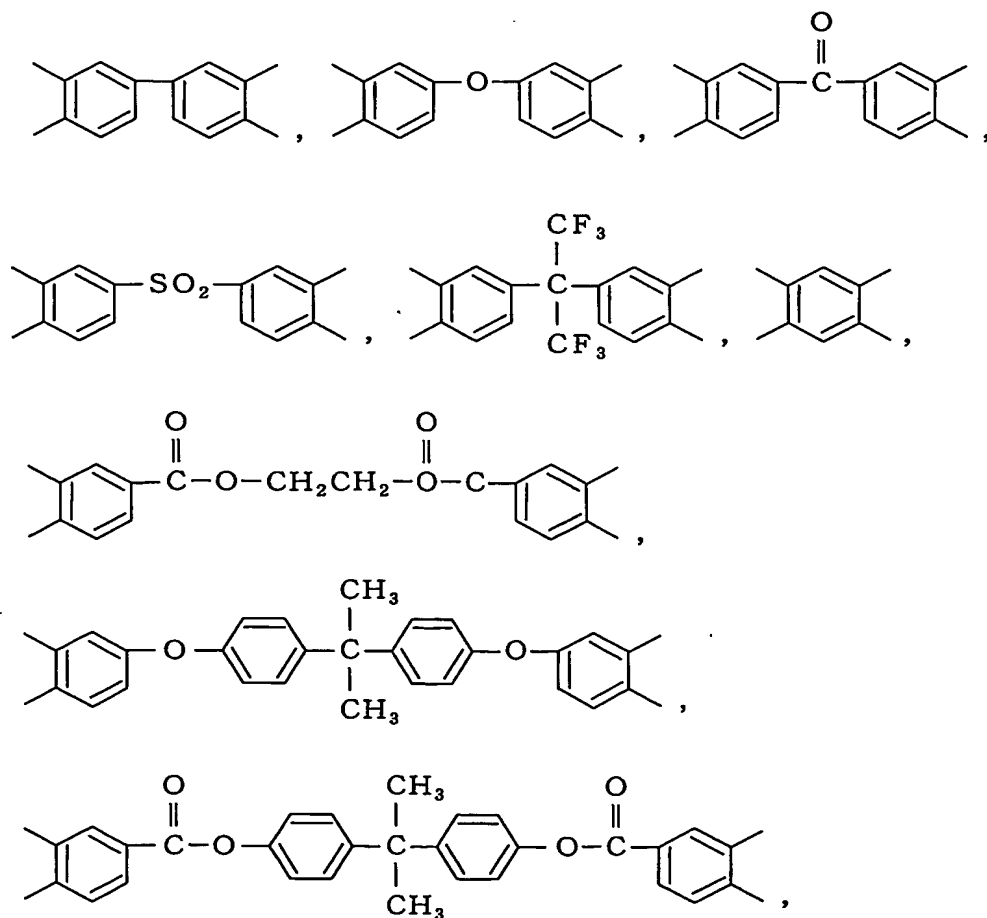
い傾向がある。

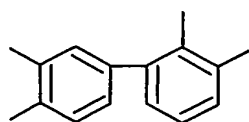
本発明で使用する熱可塑性ポリイミドとしては下記一般式（１）



で表されるポリアミド酸を脱水閉環して得られる熱可塑性ポリイミドが好ましく、一般式（１）中のＡが下記式群（２）に示す４価の有機基から選択される一種類または二種類以上であることが好ましく、

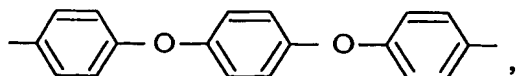
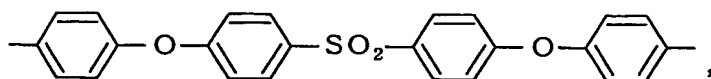
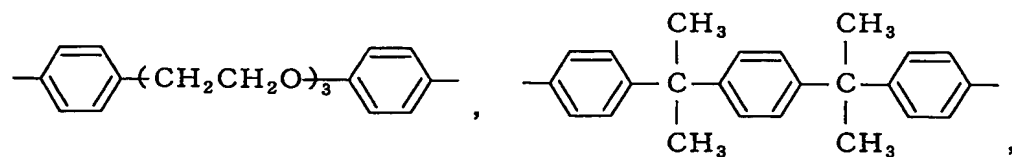
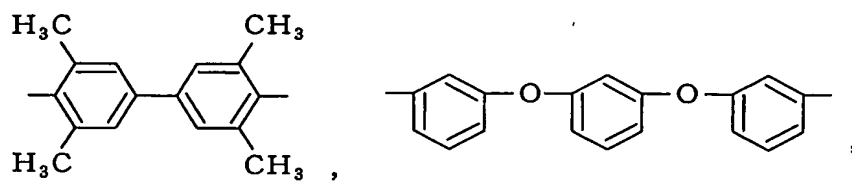
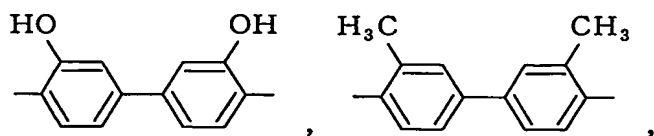
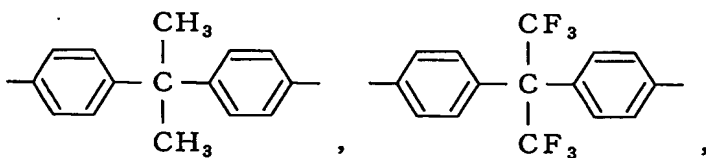
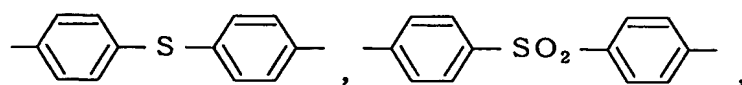
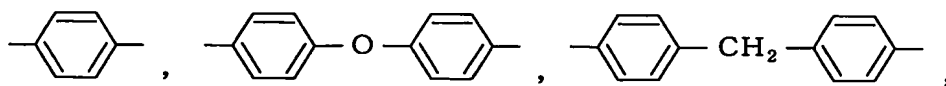
群（２）

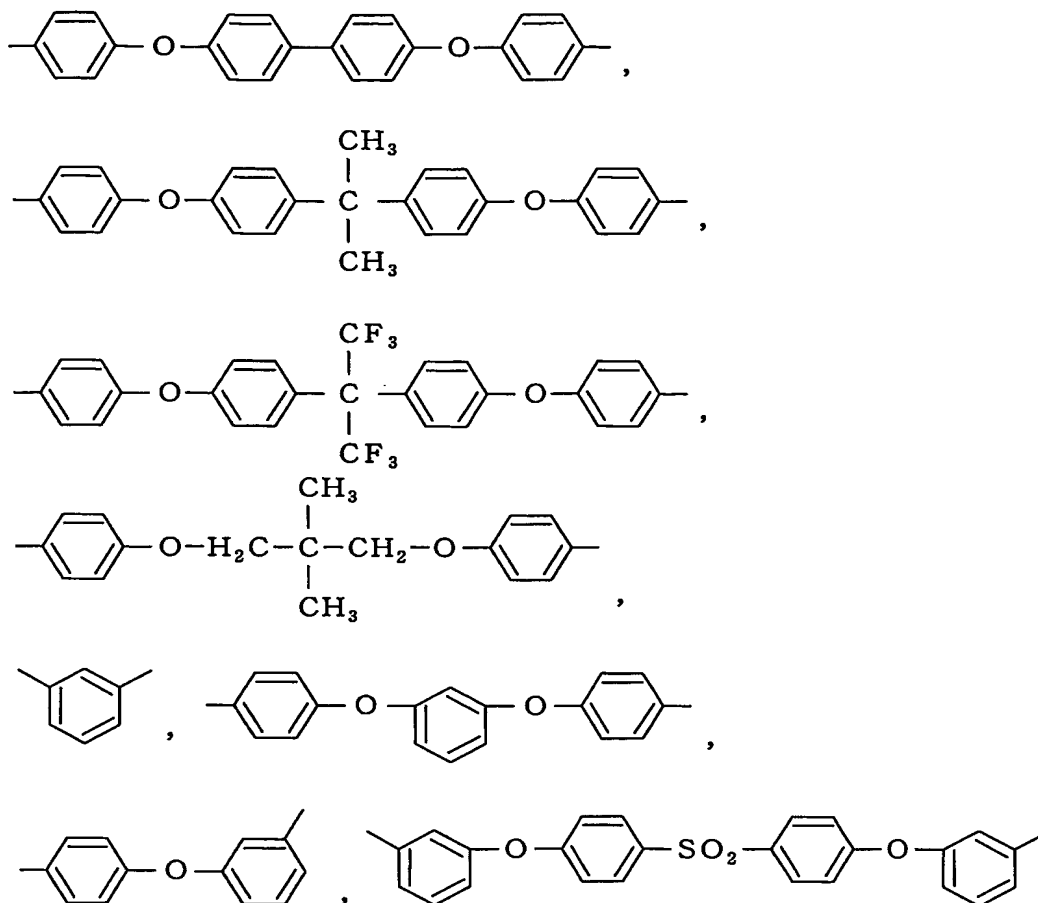




また、前記一般式（１）中のXは下記式群（３）

群（３）





から選択される一種または二種以上であることがより好ましい。

一般式(1)に示される熱可塑性ポリイミド樹脂は、原料となる酸二無水物化合物とジアミン化合物から合成される。これらの熱可塑性ポリイミドを得るための酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、1, 1'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、

1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)、p-フェニレンジフタル酸無水物等のテトラカルボン酸二無水物から選ばれる1種または2種以上の酸二無水物を用いることが好ましい。

また、同じくこれらの熱可塑性ポリイミドを得るためのジアミンとして、1, 4-ジアミノベンゼン(p-フェニレンジアミン)、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 2-ジアミノベンゼン、ベンジジン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルN-メチルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルN-フェニルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3,

4' - ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3' - ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノベンズアニリド、3, 4' - ジアミノベンズアニリド、3, 3' - ジアミノベンズアニリド、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、1, 1 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、2, 2 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2 - ビス [3 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4' - ビス (4 - アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4' - ビス (3 - アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル]



スルフィド、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、  
ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、ビス〔4-  
（3-アミノフェノキシ）フェニル〕エーテル、ビス〔4-（4-アミノ  
フェノキシ）フェニル〕エーテル、1, 4-ビス〔4-（3-アミノフェ  
ノキシ）ベンゾイル〕ベンゼン、1, 3-ビス〔4-（3-アミノフェノ  
キシ）ベンゾイル〕ベンゼン、4, 4'-ビス〔3-（4-アミノフェノ  
キシ）ベンゾイル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス〔3-（3-ア  
ミノフェノキシ）ベンゾイル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス〔4  
-（4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル）フェノキシ〕ベンゾフェノ  
ン、4, 4'-ビス〔4-（4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル）  
フェノキシ〕ジフェニルスルホン、ビス〔4-〔4-（4-アミノフェノ  
キシ）フェノキシ〕フェニル〕スルホン、1, 4-ビス〔4-（4-アミ  
ノフェノキシ）- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル〕ベンゼン、1, 3-ビス  
〔4-（4-アミノフェノキシ）- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル〕ベンゼン、  
4, 4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、1, 3-ビス  
（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、1, 4-ビス（4-アミノフェノキ  
シ）ベンゼンから選ばれる1種または2種以上のジアミンを用いることが  
好ましい。

本発明の熱可塑性ポリイミド樹脂を得るためのこれら酸二無水物とジア  
ミンの組み合わせの中で、式群（2）にあげた酸二無水物残基を与える酸  
二無水物から選ばれた少なくとも一種の酸二無水物と、式群（3）にあげ  
たジアミン残基を与えるジアミンから選ばれた少なくとも一種のジアミン  
の組み合わせが好ましい。式群（2）にあげた酸二無水物残基を与える酸  
二無水物から選ばれた少なくとも一種の酸二無水物は、全酸二無水物中5  
0モル%以上用いることが好ましく、式群（3）にあげたジアミン残基を  
与えるジアミンから選ばれた少なくとも一種のジアミンは、全ジアミン中

50モル%以上用いることが好ましい。

前記酸二無水物とジアミンの中でも、酸二無水物としては、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)、ジアミンとしては1, 3-ジアミノベンゼン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンが工業的に入手可能であり、また得られる熱可塑性ポリイミドの吸水率が低くなる、誘電率が小さい、誘電正接が小さい等の優れた特性を有し、また本発明の効果である無電解めっき皮膜との接着強度を上げる効果を発現するためより好ましい。

本発明に用いられる熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸は、上記の酸二無水物の少なくとも1種とジアミンの少なくとも1種を、実質的等モル量を有機溶媒中に溶解、反応させて、前駆体であるポリアミド酸有機溶媒溶液を得る。

熱可塑性ポリイミド樹脂は前駆体であるポリアミド酸をイミド化して得られるが、イミド化には、熱キュア法およびケミカルキュア法のいずれかを用いる。熱キュア法は、脱水閉環剤等を作用させずに加熱だけでイミド化反応を進行させる方法である。具体的には、上記ポリアミド酸重合体溶液を加熱処理によりイミド化反応を進行させると同時に、溶媒を蒸発させ

る等により行う方法を例示することができる。この方法により、固形の熱可塑性ポリイミド樹脂を得ることができる。加熱の条件は特に限定されないが、300℃以下の温度で約5分～200分の時間の範囲で行うのが好ましい。

また、ケミカルキュア法は、ポリアミド酸有機溶媒溶液に、無水酢酸等の酸無水物に代表される化学的転化剤（脱水剤）と、イソキノリン、 $\beta$ -ピコリン、ピリジン等の第三級アミン類等に代表される触媒とを作用させる方法である。具体的には、上記ポリアミド酸重合体溶液に化学量論以上の脱水剤を加えることで脱水反応と有機溶媒を蒸発させる等により行う方法を例示することができる。これにより、固形の熱可塑性ポリイミド樹脂を得ることができる。

ケミカルキュア法による脱水剤としては、例えば、無水酢酸等の脂肪族酸無水物、無水安息香酸等の芳香族酸無水物、1,3-ジシクロヘキシルカルボジイミド、N,N'-ジアルキルカルボジイミド、低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪酸無水物、アリールホスホン酸ジハロゲン化物、チオニルハロゲン化物またはそれら2種以上の混合物があげられる。それらのうち、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水ラク酸等の脂肪族無水物またはそれらの2種以上の混合物が、好ましく用い得る。これらの化学的転化剤は、ポリアミド酸溶液中のポリアミド酸部位のモル数に対して1～10倍量、好ましくは1～7倍量、より好ましくは1～5倍量を添加するのが好ましい。また、イミド化を効果的に行うためには、化学的転化剤に触媒を同時に用いることが好ましい。触媒としては例えばトリエチルアミン等の脂肪族第三級アミン、ジメチルアニリン等の芳香族第三級アミン、ピリジン、 $\alpha$ -ピコリン、 $\beta$ -ピコリン、 $\gamma$ -ピコリン、キノリン、イソキノリン等の複素環式第三級アミン等が用いられる。それらのうち複素環式第三級アミンから選択されるも

のが特に好ましく用い得る。これらの触媒は化学的転化剤のモル数に対して  $1/20 \sim 10$  倍量、好ましくは  $1/15 \sim 5$  倍量、より好ましくは  $1/10 \sim 2$  倍量のモル数を添加する。これらの、化学的転化剤および触媒は、量が少ないとイミド化が効果的に進行せず、逆に多すぎるとイミド化が早くなり取り扱いが困難となる。化学的に脱水閉環する際の条件は  $100^\circ\text{C}$  以下の温度が好ましく、有機溶媒の蒸発は、 $200^\circ\text{C}$  以下の温度で約 5 分～120 分の時間の範囲で行うのが好ましい。また、ポリイミド樹脂を得るための別の方法として、上記の熱的または化学的に脱水閉環する方法において溶媒の蒸発を行わない方法もある。具体的には、熱的イミド化処理または脱水剤による化学的イミド化処理を行って得られる熱可塑性ポリイミド樹脂溶液を貧溶媒中に投入して、熱可塑性ポリイミド樹脂を析出させ、未反応モノマーを取り除いて精製、乾燥させ固形熱可塑性のポリイミド樹脂を得る方法である。貧溶媒としては、溶媒とは良好に混合するがポリイミドは溶解しにくい性質のものを選択し、例示すると、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、メチルセロソルブ、メチルエチルケトン等があげられるがこれに限定されない。

また、減圧下で加熱してイミド化する方法もあげられる。このイミド化の方法によれば、イミド化によって生成する水を積極的に系外に除去できるので、ポリアミド酸重合体の加水分解を抑えることが可能で高分子量の熱可塑性ポリイミドが得られる。

減圧下で加熱イミド化する方法の加熱条件は  $80 \sim 400^\circ\text{C}$  が好ましいが、イミド化が効率よく行われ、しかも水が効率よく除かれる  $100^\circ\text{C}$  以上がより好ましく、さらに好ましくは  $120^\circ\text{C}$  以上である。

減圧する圧力の条件は、小さいほうが好ましいが、具体的には  $9 \times 10^4 \sim 1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、好ましくは  $9 \times 10^4 \sim 1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、より好ましくは  $7 \times 10^4 \sim 1 \times 10^2 \text{ Pa}$  である。

また、ケミカルキュア法に熱キュア法を併用してもよく、イミド化の反応条件は、ポリアミド酸の種類、得られる樹脂の形態、熱キュア法および／またはケミカルキュア法の選択等により適宜設定すればよい。

ポリアミド酸重合体溶液の生成反応に用いられる溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン等のピロリドン系溶媒、フェノール、o-、m-、またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどをあげることができる。また、これらの中でもN，N-ジメチルホルムアミドが特に好ましく用いられる。さらに必要に応じて、これらの有機極性溶媒は、キシレン、トルエンのような芳香族炭化水素とを組み合わせることもできる。溶媒中で酸二無水物成分、ジアミン成分を混合攪拌することによりポリアミド酸重合体溶液を得る。この反応の際の原料の添加順序、反応時間、反応温度は特に限定されない。

前記イミド化により得られた熱可塑性ポリイミド樹脂材料は、種々形態をとることができ、成形体、単層フィルム、または支持体上に熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料からなる層を形成した積層体等をとることができるが、本発明の一つであるプリント配線板に適用する為には熱可塑性ポリイミド樹脂からなる単層フィルムまたは積層体であることが好ましい。積層体の場合、支持体は非熱可塑性ポリイミドフィルムであることが耐熱性、寸法安定性、界面の密着性等の観点より好ましく使用される。上記支持体に銅箔を用いた場合、銅箔は、支持体として利用できるとともに、その後、後述する、表面処理を熱可塑性ポリイミド樹脂に施す際にも利用する

ことができるので、好ましく実施可能である。

本発明の一つである積層体の場合、支持体である耐熱性非熱可塑性ポリイミドフィルムに熱可塑性ポリイミド樹脂からなる層を形成する方法としては各種方法が適用できる。

例えば、熱可塑性ポリイミドが溶媒に不溶性である場合は、前駆体のポリアミド酸の溶液を非熱可塑性ポリイミドフィルム上に流延塗布し、上記のイミド化法によりイミド化と溶媒乾燥を行い熱可塑性ポリイミド樹脂からなる層を形成することが好ましい。熱可塑性ポリイミドが溶媒溶解性を示す場合、一度熱可塑性ポリイミド樹脂を粉体状、繊維状、フィルム状の形態で得た後、溶媒に溶解した熱可塑性ポリイミド溶液を非熱可塑性ポリイミドフィルム上に流延塗布し溶媒乾燥させ、熱可塑性ポリイミド樹脂からなる層を形成することも可能であるが、不溶性である場合と同様に前駆体のポリアミド酸を非熱可塑性ポリイミドフィルム上に流延塗布する方法も適用可能である。また、非熱可塑性ポリイミドの前駆体のポリアミド酸溶液と熱可塑性ポリイミドの前駆体のポリアミド酸溶液または熱可塑性ポリイミド溶液を共押出しし、イミド化と溶媒乾燥を行い熱可塑性ポリイミド樹脂からなる層と非熱可塑性ポリイミドフィルムからなる層を有する積層体を得る方法も適用可能である。積層体を形成するための別の方法としては、予め熱可塑性ポリイミド樹脂のフィルムを製造した後、非熱可塑性ポリイミドフィルムにプレス加工、ラミネート加工等の公知の積層方法で積層体を得ることも可能である。

本発明において使用される非熱可塑性ポリイミドフィルムは公知の方法で製造することができる。即ちポリアミド酸を支持体に流延、塗布し、化学的あるいは熱的にイミド化することで得られる。

本発明に用いられる非熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸には、基本的には、公知のあらゆるポリアミド酸を適用することができる

。

本発明で使用する非熱可塑性ポリイミドに合成のための適当な酸無水物としては、熱可塑性ポリイミドであげられた酸無水物、およびそれらの類似物をあげることができることができ、その中でも好ましいものとしては、ピロメリット酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）であり、これらを単独または、任意の割合の混合物が好ましく用いられる。

本発明に係る非熱可塑性ポリイミド合成のために使用しうるジアミンとしては、熱可塑性ポリイミドであげられたジアミンと同様のジアミン等、およびそれらの類似物をあげることができることができ、その中でも好ましいものとして、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンズアニリド および p-フェニレンジアミン、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）またはこれらの混合物である。

本発明に係る非熱可塑性ポリイミドフィルムに好ましい酸二無水物とジアミン類の組み合わせは、ピロメリット酸二無水物／4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピロメリット酸二無水物／4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル／p-フェニレンジアミン、ピロメリット酸二無水物／p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）／4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル／p-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン／3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物／p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）／p-フェニレンジアミン／4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルである。これらのモノマーを組み合わせ合成した非熱可塑性ポリイミドは、適度な弾性率、寸法安

定性、低吸水性等の優れた特性を発現するため、本発明の各種積層体に用いるのに好適である。

ポリアミド酸の合成およびポリアミド酸をイミド化してポリイミドを合成する方法については、前記熱可塑性ポリイミドであげられていた合成方法および条件をあげることができる。ただし、イミド化方法については、得られたフィルムの靱性、破断強度および生産性の観点から、ケミカルキュア法が好ましい。

上記種々の方法で得られる非熱可塑性ポリイミドフィルムは、公知の方法で無機あるいは有機物のフィラー、有機リン化合物等の可塑剤や酸化防止剤を添加してもよく、またコロナ放電処理、プラズマ放電処理、イオンガン処理等の公知の物理的表面処理や、プライマー処理等の化学的表面処理を施し、さらに良好な特性を付与し得る。

また、非熱可塑性ポリイミド樹脂は、前記熱可塑性ポリイミド樹脂と同様の酸二無水物およびジアミンを使用しているが、熱可塑性ポリイミド樹脂は、ガラス転移温度を有し、かつ、ガラス転移温度以上の加熱下で塑性変形が可能なポリイミド樹脂を示し、一方、非熱可塑性ポリイミド樹脂は、ガラス転移温度の有無に関わらず、加熱下で塑性変形が困難なポリイミド樹脂を示しており、両者は異なる。

ポリイミド樹脂は、少なくとも1種の酸無水物類と少なくとも1種のジアミン類を反応させることにより得ることができるが、酸無水物類やジアミン類の種類の選択、また酸無水物類やジアミン類を2種以上選択する場合は、複数の酸無水物類の混合比率、複数のジアミン類の混合比率などを適宜選択することにより、熱可塑性ポリイミド樹脂あるいは非熱可塑性ポリイミド樹脂を得ることが可能である。

熱可塑性ポリイミド樹脂を得る場合は、屈曲性の基を含んでいたり、構造的に非対称となる酸無水物やジアミンを選択すればよく、複数の酸無水



物または複数のジアミン類を使用する場合は、屈曲性や構造的に非対称となる酸無水物やジアミンの混合比率を高くすればよい。

非熱可塑性ポリイミドフィルムの厚みは、 $2\mu\text{m}$ 以上、 $125\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上、 $75\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。 $2\mu\text{m}$ 未満であると積層体の剛性が不足し、フィルムの取り扱いが困難となり、さらにその表面への熱可塑性ポリイミド層の形成も困難となる傾向があり、 $125\mu\text{m}$ より大きいと、インピーダンス制御の点から絶縁層厚みが厚くなると回路幅を広くする必要があるので、プリント配線板の小型化、高密度化の要請に逆行するものである。

次に本発明の熱可塑性ポリイミド樹脂の表面処理の方法について説明する。本発明の表面処理を行った熱可塑性ポリイミド樹脂はその表面に形成した無電解めっき皮膜と強固に接着し、具体的には $5\text{N}/\text{cm}$ 以上、好ましくは $7\text{N}/\text{cm}$ 以上、より好ましくは $9\text{N}/\text{cm}$ 以上の接着強度を有するものであり、熱可塑性ポリイミドと適切な表面処理方法を組み合わせることにより、従来よりも表面粗度の小さな樹脂表面であるにもかかわらず強固に無電解めっき銅皮膜を接着させることを可能とした。接着強度が $5\text{N}/\text{cm}$ 未満では、プリント配線板を製造する際に、樹脂表面から金属層が剥がれてしまい、その結果、配線回路がずれたり、脱落するなどの問題が生じる傾向がある。

ここで無電解めっき皮膜は公知の方法で形成することができ、無電解銅めっき、無電解ニッケルめっき、無電解金めっきが好ましく使用されるが、それらの中でも、薬液の入手性、コスト、樹脂表面との接着性、導電特性、加工性等の諸特性のバランスが優れている点から、無電解銅めっきが好ましい。

本発明の表面処理の方法は種々検討の結果、幾つかの適切な方法があることを見出した。それらを具体的に説明する。

先ず、熱可塑性ポリイミド樹脂表面に凹凸を形成する表面処理があげられる。凹凸面の粗度を大きくするほど無電解めっき皮膜との接着強度も大きくなる傾向にあることが知られているが、一方、形成できる配線ピッチは配線形成をサブトラクティブ法、セミアディティブ法のどちらの方法で行っても大きくなる傾向があり、配線の高密度化には好ましくない。本発明においては、表面処理を施す材料として、熱可塑性ポリイミドを選択することによって、従来よりも小さな表面粗度を有する粗化表面であるにもかかわらず無電解めっき皮膜を強固に接着できるものである。従って、配線を強固に接着することと配線の微細化を同時に実現できるものであり、プリント配線板の高密度化要求に応えられるものである。

具体的方法として、熱可塑性ポリイミド樹脂と粗化表面を有する金属箔とを積層し、金属箔を除去することによる表面処理方法があげられる。金属箔は公知の金属箔を用いることができ、銅箔、アルミニウム箔、ニッケル箔、金箔等があげられるが工業的に広く一般的に用いられている銅箔はコスト的にも種類の豊富さの面でも有利であり、好ましく使用できる。本金属箔は熱可塑性ポリイミド樹脂の表面に粗化表面を形成する目的で使用され、熱可塑性ポリイミドと金属箔を熱プレス加工、熱ラミネート加工等公知の方法で積層し、該金属箔を物理的に引き剥がす、金属箔を溶解させる等の方法により除去することにより熱可塑性ポリイミド樹脂表面に粗化表面が形成される。従って、金属箔の少なくとも一方の表面に粗化表面を有することが好ましい。

金属箔の粗化表面の粗度は、熱可塑性ポリイミドと無電解めっき皮膜との接着強度の大きさと、熱可塑性ポリイミド樹脂上に形成できる配線のピッチの細かさに影響を与える。即ち、金属箔の粗度が大きいと、熱可塑性ポリイミド樹脂表面に形成される凹凸面の粗度も大きくなる傾向があり、無電解めっき皮膜との接着強度も大きくなる傾向があるが、一方、形成で

きる配線ピッチは配線形成をサブトラクティブ法、セミアディティブ法のどちらの方法で行っても大きくなる傾向があり、配線の高密度化には好ましくない。具体的には金属箔の粗化表面の表面粗度 $R_z$ （十点平均表面粗さ）が $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1.5\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。これにより熱可塑性ポリイミド樹脂表面に形成された凹凸面の表面粗度 $R_z$ も $3\mu\text{m}$ 以下となり、さらには $L/S$ が $25\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ 以下の微細な配線形成が可能であり、接着強度は $5\text{N}/\text{cm}$ 以上となるため好ましい。銅箔の種類には電解銅箔と圧延銅箔が広く利用されており、何れも樹脂との接着強度を上げる目的で少なくとも片面に粗化表面、即ちマット面を有する。このマット面の大きさは銅箔の製品により各種入手可能であるが、圧延銅箔のマット面は比較的表面粗度 $R_z$ が小さく好ましく使用可能である。

熱可塑性ポリイミド樹脂の表面に凹凸を形成する別の方法として、熱可塑性ポリイミド樹脂の表面をエンボス加工、サンドブラスト加工、研磨加工することも好ましく使用できる。エンボス加工は表面に凹凸を形成した金属材料に熱可塑性ポリイミド樹脂を接触させることにより、樹脂表面に凹凸を形成することが可能となる。この際、加熱、加圧を伴うことが好ましく、適切な凹凸が形成できる条件で加工することが好ましい。サンドブラスト加工、研磨加工も適切な凹凸が形成できる条件で加工することが好ましい。

また、表面処理として、熱可塑性ポリイミド樹脂の表層を一部除去する熱可塑性ポリイミド樹脂の表面処理も好ましく適用できる。この表面処理方法は熱可塑性樹脂の表面の適度な厚みを溶解させることを目的としており、それにより無電解めっき皮膜との接着性を高めることが可能である。このことは、理由は定かでないが、この表面処理により、樹脂表面に凹凸が形成されるか、および／または、熱可塑性ポリイミド樹脂の表層を溶解

により除去することにより化学構造の変化が生じ、無電解めっきとの接着性に良い影響を与えると推察している。ここで「一部除去する」とは熱可塑性ポリイミド樹脂の表層全体が均一に除去される状態、または表層が不均一に、即ち島状に除去されるまたは島状に表層が残る状態を表わす。

具体的に熱可塑性ポリイミド樹脂の表層を一部除去する表面処理としては、コロナ放電、大気圧プラズマ、真空プラズマ、電子線、レーザー、RIE等の気相で処理する方法、また熱可塑性ポリイミドを溶解する液体により処理する液相処理があげられる。これらの処理には、熱可塑性ポリイミド樹脂表面に微小な凹凸面を形成し強固に無電解めっき皮膜を接着する効果があるとともに、樹脂表面を化学的に活性化させる効果があると考えている。これらの処理のうち、コロナ放電、大気圧プラズマ、真空プラズマ、電子線の気相で処理する方法、および液相処理する方法が工業的に簡便であり好ましく実施される。また、液相処理は熱可塑性ポリイミド樹脂を溶解させ、本発明の目的を達成するものであれば特に限定されない。具体的には広く工業的に、特にプリント配線板製造におけるデスミア工程やポリイミドのエッチングに使用されている過マンガン酸塩、有機アルカリ化合物を含む水溶性液体、あるいは有機溶剤等が好ましく使用される。熱可塑性ポリイミド樹脂を溶解する有機溶剤としてはアミド系溶媒すなわちN，N-ジメチルフォルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどであり、N，N-ジメチルフォルムアミドが特に好ましく用いられる。

以上、熱可塑性ポリイミド樹脂の表面処理方法について、「熱可塑性ポリイミド樹脂の表面に凹凸を形成する表面処理」、「熱可塑性ポリイミド樹脂の表層を一部除去する表面処理」に分けて、その具体的方法とともに説明したが、これらを組み合わせることも効果があることも見出した。具体的には「熱可塑性ポリイミド樹脂の表面に凹凸を形成する表面処理」と

「熱可塑性ポリイミド樹脂の表層を一部除去する表面処理」を併用することであり、種々組み合わせに効果がある。この中で、「熱可塑性ポリイミド樹脂の表面に凹凸を形成する表面処理」と熱可塑性ポリイミド樹脂を溶解させる液相処理を併用することに特に効果があり、その中でも金属箔を用いた表面処理を行った熱可塑性ポリイミド樹脂表面を過マンガン酸塩または有機アルカリ化合物、有機溶剤で処理することは特に効果的である。

これらの処理により得られる熱可塑性ポリイミド樹脂の表面粗度は微細配線を形成する観点より、表面粗度 $R_z$ が $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。表面粗度 $R_z$ が $3\mu\text{m}$ 以下であると、 $L/S$ が $25/25\mu\text{m}$ 以下の高密度回路を形成することが可能であり、エッチング工程において樹脂表面の凹凸にエッチング残りが生じない傾向にある。 $R_z$ はJIS B0601等の表面形状に関する規格に規定されており、その測定には、JIS B0651の触針式表面粗さ計やB0652の光波干渉式表面粗さ計を用いることができる。本発明では、光波干渉式表面粗さ計ZYG O社製New View 5030システムを用いて熱可塑性ポリイミド樹脂表面の十点平均粗さを測定した。

この様な熱可塑性ポリイミド樹脂への表面処理を用いることにより、従来よりも小さな粗化表面に強固に無電解めっき皮膜を接着することを実現でき、またプレッシャークッカーテスト後にも優れた接着強度を有している事が分った。これによりプリント配線板の高密度化、即ち微細配線形成が可能になった。

次に本発明の積層体、即ち図1に示すような「表面処理を施した熱可塑性ポリイミド樹脂を含む層(1)／非熱可塑性ポリイミドフィルム(2)」からなる2層構造の積層体、あるいは図2に示すような「表面処理を施した熱可塑性ポリイミド樹脂を含む層(1)／非熱可塑性ポリイミドフィルム(2)／熱可塑性ポリイミド樹脂を含む層(3)」、図3に示

すような「表面処理を施した熱可塑性ポリイミド樹脂を含む層（１）／非熱可塑性ポリイミドフィルム（２）／銅箔層（４）」、図４に示すような「表面処理を施した熱可塑性ポリイミド樹脂を含む層（１）／非熱可塑性ポリイミドフィルム（２）／接着層（５）」からなる３層構造の積層体について説明する。ただし、熱可塑性ポリイミド樹脂を含む層（３）は、表面処理が施されていてもよいし、表面処理されていないものでもよい。

本発明の積層体はいずれも、非熱可塑性ポリイミドフィルムに熱可塑性ポリイミド樹脂を含む層を形成する。非熱可塑性ポリイミドフィルム、熱可塑性ポリイミドおよび積層の方法は既に説明した通りである。本発明の積層体の熱可塑性ポリイミドを含む層の厚さは、回路基板として低熱膨張性、耐熱性、電気特性等種々の優れた特性を持つ非熱可塑性ポリイミドフィルムの物性を生かすためにはできるだけ薄いことが好ましく、熱可塑性ポリイミドを含む層の厚さは非熱可塑性ポリイミドフィルムより薄い事が好ましく、さらには熱可塑性ポリイミドを含む層の厚さは非熱可塑性ポリイミドフィルムの $1/2$ 以下であることがより好ましく、特に好ましくは $1/5$ 以下である。一方、本発明において、熱可塑性ポリイミド樹脂の表面処理は表面に凹凸を形成する場合があります、この場合、少なくとも表面処理により形成される熱可塑性ポリイミド樹脂の粗化表面の表面粗度 $R_z$ よりも熱可塑性ポリイミド樹脂を含む層の厚みが厚いことが好ましく、より好ましくは２倍以上である。例えば、非熱可塑性ポリイミドフィルムが $25\mu\text{m}$ で、その片面に形成した熱可塑性ポリイミド樹脂を含む層の表面粗度 $R_z$ を $3\mu\text{m}$ にする場合、熱可塑性ポリイミド樹脂を含む層の厚みは $25\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $12.5\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $6\mu\text{m}$ 程度となる。非熱可塑性ポリイミドフィルムの厚み、形成する熱可塑性ポリイミドを含む層の表面粗度 $R_z$ の大きさ、熱可塑性ポリイミドを含む層の厚みは、本発明の効果を損なわない範囲で適宜調整可能である。

本発明の「表面処理を施した熱可塑性ポリイミド樹脂を含む層／非熱可塑性ポリイミドフィルム／銅箔層」積層体の銅箔層は、凹凸の形成された銅箔に直接接着した物でも良く、あるいは適当な接着剤を介して銅箔と張り合わされた様な形態でも良い。また、銅箔層の代わりに湿式めっき法で形成された銅層を用いてもよい。接着剤を介してポリイミドフィルムと銅箔を積層する方法は、熱ラミネート、熱プレス等公知の方法が使用できる。

「表面処理を施した熱可塑性ポリイミド樹脂を含む層／非熱可塑性ポリイミドを含む層／接着層」からなる積層体における接着層について説明する。接着層には通常の接着性樹脂が用いられ、適当な樹脂流れ性を有し、強固な接着性を実現できるものであれば公知の技術を適用することができる。この接着層に用いられる樹脂としては、大きくは、熱可塑性樹脂を用いた熱融着性の接着剤、熱硬化樹脂の硬化反応を利用した硬化型接着剤、の二種類に分けることができる。

接着剤に熱融着性を与える熱可塑性樹脂としては、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリケトン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、フッ素樹脂、ポリアリレート樹脂、液晶ポリマー樹脂等があげられる。これらの1種または2種以上を組合せて本発明の積層体の接着層として用いることができる。中でも優れた耐熱性、電気信頼性等の観点より熱可塑性ポリイミド樹脂を用いることが好ましい。ポリイミド樹脂としては公知の酸二無水物成分の1種を、または2種以上を組合せて用いることができる。

特に優れた熱融着性の発現のためには、エチレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロ

パンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、1, 2-エチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)を用いるのが好ましい。

また、ジアミン成分としては公知のジアミンを用いる事ができ、これらを単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。本発明の積層体に用いる熱可塑性ポリイミド樹脂としては、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフォン等をそれぞれ単独または、任意の割合で混合して用いることが好ましい。

次に熱硬化性樹脂の硬化反応を利用した硬化型の接着剤に関して説明する。熱硬化型樹脂としてはビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、フェノール樹脂、シアナート樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、トリアジン樹脂、ヒドロシリル硬化樹脂、アリル硬化樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等をあげることができ、これらを単独、または適宜組み合わせ用いることができる。また、上記熱硬化性樹脂以外に高分子鎖の側鎖または末端にエポキシ基、アリル基、ビニル基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、水酸基等の反応性基を有する側鎖反応性基型熱硬化性高分子を熱硬化成分として使用することも可能である。加熱接着時の接着剤の流れ性を制御する目的で、前記熱可塑性樹脂に熱硬化性樹脂を混合することも可能である。このためには、熱可塑性樹脂100重量部に対して、熱硬化性樹脂を1~10000重量部、好ましくは5~2000



重量部加えることが望ましい。熱硬化性樹脂が10000重量部を超えると接着層が脆くなるおそれがあり、逆に1重量部未満であると接着剤の流れ性が低下したり、接着性が低下するおそれがある。

本発明の積層体に用いる接着剤として、接着性、加工性、耐熱性、柔軟性、寸法安定性、低誘電特性、価格等の観点からポリイミド樹脂やエポキシ樹脂系、シアナートエステル樹脂系、あるいはこれらをブレンドして用いたものも好ましく使用できる。

これら本発明の熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料および各種の形態の積層体は何れも表面処理を施されたことを特徴とする熱可塑性ポリイミド樹脂を有するが、これらの表面処理は熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料の形態または各種積層体の形態において予め行ってもよく、またプリント配線板製造工程中で該表面処理を行っても良い。例えば、熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料または各種積層体の熱可塑性ポリイミド樹脂に表面処理、具体的には「表面に凹凸を形成する表面処理」および／または「表層を一部除去する表面処理」を実施した熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料、または各種積層体であっても、または本発明に係る表面処理を行う前の熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料、または本発明に係る表面処理を行う前の熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料を有する各種積層体を例えばプリント配線板の製造に供し、その製造途中段階で表面処理が実施される場合も、本発明の熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料および各種の積層体の範疇に属すると解釈される。より具体的には例えば、「表面処理を施した熱可塑性ポリイミド樹脂／非熱可塑性ポリイミドフィルム／接着層」からなる3層構造の積層体を用いてプリント配線板を製造する場合、表面凹凸を有する金属箔が積層された「金属箔／熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム／非熱可塑性ポリイミドフィルム／接着層」なる構成の積層体は本発明の積層体の範疇に属する事を意味する。この場合、「金属箔／熱可塑性ポリイミド

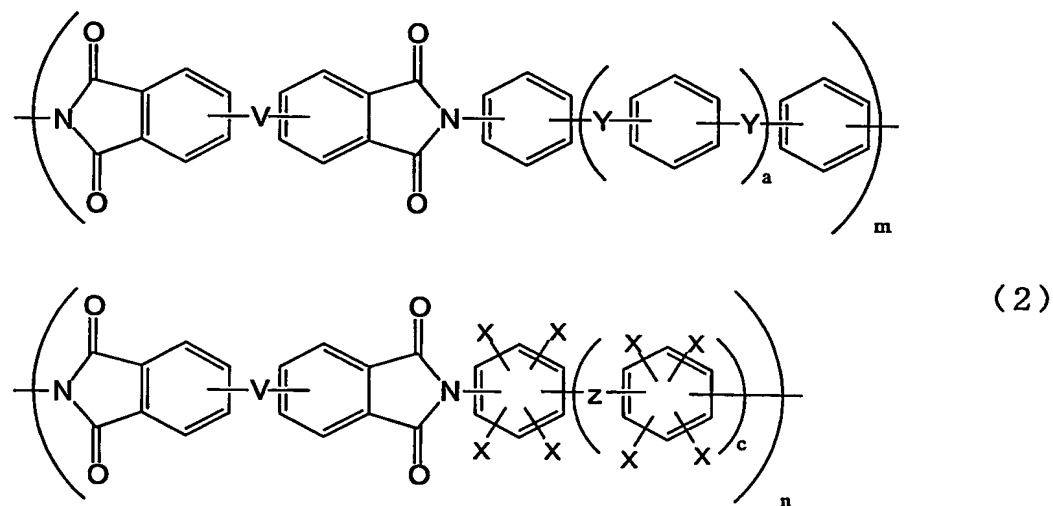
樹脂フィルム／非熱可塑性ポリイミドフィルム／接着層」なる構成の積層体を、接着層を内層回路を有する内層基板と対向させ、積層した後、金属箔をエッチング等の方法で除去し、熱可塑性ポリイミド樹脂への表面処理が行われることとなる。また、別の具体例としては、「表面処理を施した熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム／非熱可塑性ポリイミドフィルム／表面処理を施した熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム」からなる積層体を用いてプリント配線板を製造する場合、表面処理を施していない熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムを積層した状態、即ち「表面処理を行っていない熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム／表面処理を行っていない非熱可塑性ポリイミドフィルム／熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム」なる構成の積層体は本発明の積層体の範疇に属する事を意味する。この場合、「表面処理を行っていない熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム／表面処理を行っていない非熱可塑性ポリイミドフィルム／熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム」なる構成の積層体に対し、レーザー、パンチング、ドリリング等の方法で積層体を貫通するピアホールを形成した後、例えば過マンガン酸溶液による表面処理を実施し、熱可塑性ポリイミド樹脂への表面処理が行われることとなる。この場合、ピアホールのデスミアが表面処理と同時に行われることとなり好ましく実施される。

本発明の二つめの態様は、高分子フィルムと少なくともその片方の面に熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分を含むポリイミド樹脂組成物からなる層を有する積層体である。このうち、熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分を含むポリイミド樹脂組成物からなる層は、表面に形成される金属層と強固に接着させることを可能にする。高分子フィルムを有することにより、プリント配線板の製造工程で、金属箔や内層配線板と積層し、積層体の表面の金属箔を除去する場合、低圧での積層を行った場合でも、金属箔の転写を良好に行うことができ、積層加工条件の自由度を上げるこ

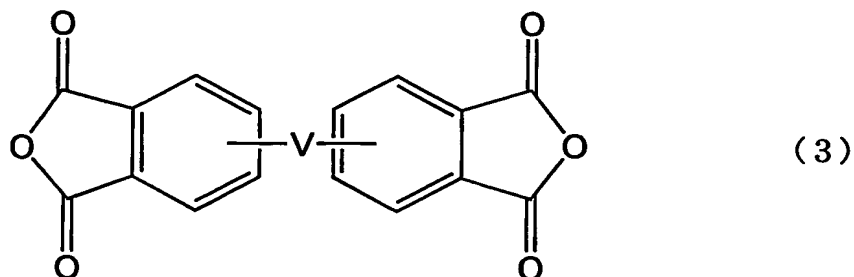
とが可能である。

本発明の熱可塑性ポリイミド樹脂は、可溶性であることが好ましい。本発明において、「可溶性」とは、ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等から選択される少なくとも1種の溶媒に、室温～100℃の温度範囲において1重量%以上溶解することをいう。

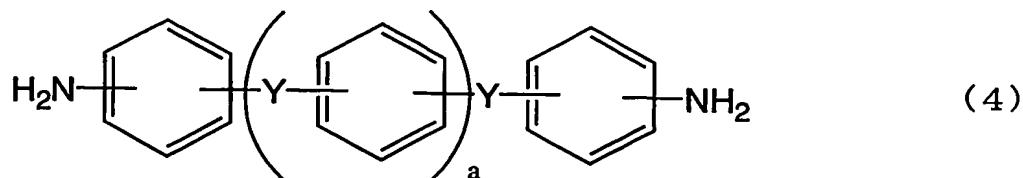
本発明に用いられる熱可塑性ポリイミド樹脂は、(2)で示される構造を有するポリイミド樹脂であり、一般式(2)で示される構造は50モル%含まれていることが好ましい。



前記熱可塑性ポリイミド樹脂は下記一般式(3)で表わされる酸二無水物成分と、下記一般式(4)で表わされるジアミン成分を含むジアミン成分とを反応させて得られるポリアミド酸重合体を脱水閉環することによって得ることができる。



(式中Vは、 $-O-$ または $-O-T-O-$ 、または $-C(=O)-O-T-O-C(=O)-$ で、Tは二価の有機基を表わす。)

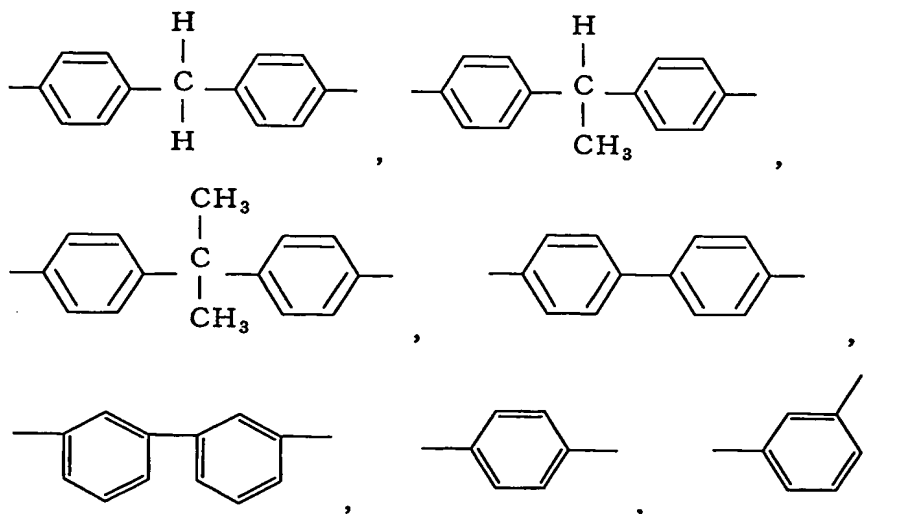


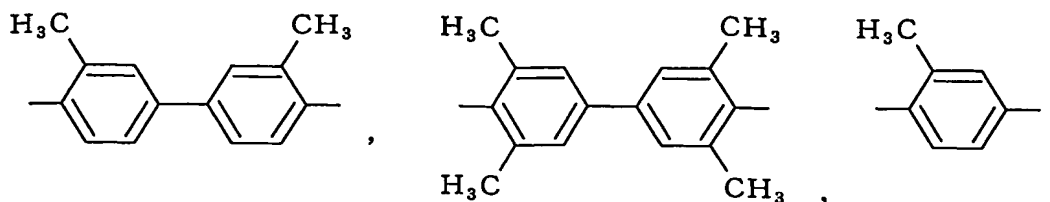
(式中、Yは、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、または単結合を表わす。aおよびbは独立に0以上5以下の整数である。)

一般式（３）で表される酸二無水物は、全酸二無水物中５０モル％以上であることが好ましい。このような構造を有する熱可塑性ポリイミド樹脂を用いると、熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分からなるポリイミド樹脂組成物層の表面粗度 $R_z$ が３μm以下の場合でも、セミアディティブ工法により形成された微細回路と該樹脂組成物層との接着強度が充分高いという効果が得られる。

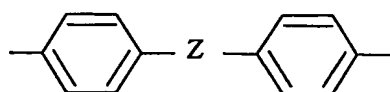
また、蒸着、スパッタリング等の高コストな工程を経る必要が無い。

一般式 (3) における T の例としては、





などや、



(式中、Zは、 $-\text{C}_Q\text{H}_{2Q}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ および $-\text{S}-$ から成る群より選択される二価の基であり、Qは1以上5以下の整数である。)で表される酸二無水物の群より選択される少なくとも一種の酸二無水物を用いることが好ましい。

一般式(3)で表される酸二無水物は、これらを単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。ここで、一般式(3)において、各ベンゼン環には、メチル基やエチル基などの炭化水素基やBrやClなどのハロゲン基が導入されていても良い。

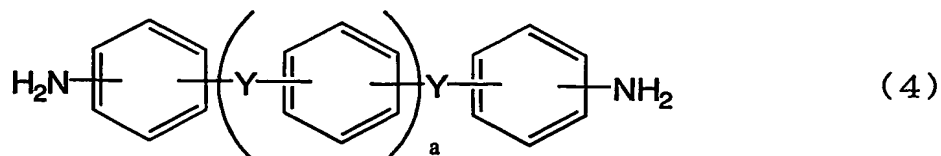
一般式(3)の具体例としては、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 3'-オキシジフタル酸無水物、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)、4, 4'-ハイドロキノンビス(無水フタル酸)、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、1, 2-エチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、4, 4'-ビフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 4-ナフタレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 2-エチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1,

3-トリメチレンビス（トリメリット酸モノエステル無水物）、1, 4-テトラメチレンビス（トリメリット酸モノエステル無水物）、1, 5-ペンタメチレンビス（トリメリット酸モノエステル無水物）、1, 6-ヘキサメチレンビス（トリメリット酸モノエステル無水物）をあげることができる。これらの一種または二種以上を組み合わせることも可能である。この中で溶解性・耐熱性に優れた熱可塑性ポリイミド樹脂を与える酸二無水物として、前記酸二無水物の中でも、4, 4'-（4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ）ビス無水フタル酸、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、1, 2-エチレンビス（トリメリット酸モノエステル無水物）を用いると好適なガラス転移温度を有し、また、低吸水性や耐熱分解性等の耐熱性等の特性バランスのとれた熱可塑ポリイミド樹脂が得られるため、特に好ましい。

また、一般式（3）で表わされる酸二無水物以外を本発明の効果を損なわない程度に一般式（3）の酸二無水物と組み合わせることも可能である。具体的には公知のテトラカルボン酸二無水物類を使用することができ、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルプロパン二無水物、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカ

ルボン酸二無水物、p-フェニレンジフタル酸無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物、4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリレンジフタル酸無水物等があげられる。

次にジアミン成分について説明する。本発明においては一般式(4)で表わされるジアミン成分を用いることを必須とする。



(式中、Yは、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、または単結合を表わす。aおよびbは独立に0以上5以下の整数である。)

一般式(4)で表されるジアミンは、これらを単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。ここで、一般式(3)において、複数個のYは各繰り返し単位間で同一であっても異なっても良く、各ベンゼン環には、メチル基やエチル基などの炭化水素基やBrやClなどのハロゲン基が導入されていても良い。

さらに、一般式(4)で表されるジアミン化合物中、メタ位にアミノ基を有するジアミン化合物は、パラ位にアミノ基を有するジアミン化合物よりも溶解性に優れた熱可塑性ポリイミド樹脂を与えるので好ましい。

メタ位にアミノ基を有するジアミン化合物を用いると、本発明に係る熱可塑性ポリイミド樹脂の溶解性を向上させる効果が期待できるが、これを用いる場合は全ジアミン成分に対して50~100モル%がより好ましく、特に好ましくは80~100モル%である。

ここで一般式(4)で表されるジアミン化合物としては、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエー

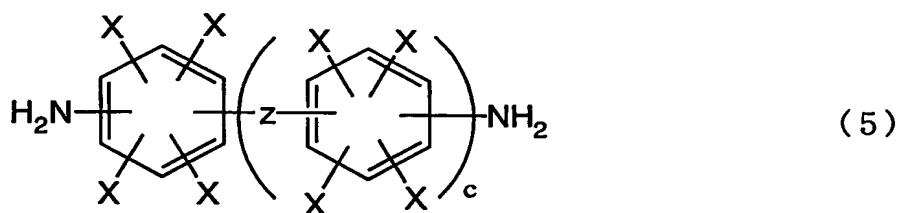
テル、3, 3' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 4' -ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3' -ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3' -ジアミノジフェニルメタン、3, 4' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニルスルフォン、3, 4' -ジアミノジフェニルスルフォン、3, 3' -ジアミノジフェニルスルフォン、4, 4' -ジアミノベンズアニリド、3, 4' -ジアミノベンズアニリド、3, 3' -ジアミノベンズアニリド、4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3' -ジアミノベンゾフェノン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、1, 1 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、2, 2 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2 - ビス [3 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4' - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4' - ビス (4 - アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4 - (4 - アミノフェ



ノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、1, 4-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、4, 4'-ビス [3- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [3- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、ビス [4- {4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ} フェニル] スルホン、1, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン等があげられ、さらに一般式 (3) で表されるジアミン化合物中、メタ位にアミノ基を有するジアミン化合物としては、1, 1-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、2, 2-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス [3- (3-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、1, 4-ビス

[4-(3-アミノフェノキシ)ペンゾイル]ベンゼン、1,3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ペンゾイル]ベンゼン、4,4'-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)ペンゾイル]ジフェニルエーテル等があげられる。また、一般式(4)で表されるジアミン化合物以外にも、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン等を用いることも可能である。

一方、一般式(5)で表わされる反応性を有するジアミンの使用も好ましい。



(式中、Zは、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_d$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、または単結合を表わす。cおよびdは独立に0以上5以下の整数であり、またXは独立の官能基であり、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{CN}$ から選ばれる1種または2種以上の官能基を含む。)

一般式(4)で表されるジアミンは、これらを単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。ここで、一般式(5)において、ベンゼン環に結合した反応性を有する官能基を必須成分とするが、これ以外に、メチル基やエチル基などの炭化水素基やBrやClなどのハロゲン基が導入されていても良い。

一般式(5)で表されるジアミンとしては、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノピフェニル、3,5-ジアミノ安息香酸等をあげることができる。例えば3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノピフェ

ニルを用いた熱可塑性ポリイミド樹脂には水酸基が導入されているので、熱硬化成分であるエポキシ化合物、シアナートエステル化合物等との反応性を有する。従って本発明の熱可塑性ポリイミド樹脂と熱硬化成分とを含有するポリイミド樹脂組成物においては、架橋が進行し、耐熱性に優れたポリイミド樹脂組成物の提供を可能にする。反応性を有するジアミンを多く用いると得られるポリイミド樹脂の溶解性を損なうおそれがあるので、好ましくは0～50モル%、さらに好ましくは0～20モル%である。

また、水酸基を有するジアミン成分と酸二無水物を反応させ熱可塑性ポリイミド樹脂を得た後に、熱可塑性ポリイミドの側鎖の水酸基を例えば臭化シアンと反応せしめシアナートエステル基に変性したシアナートエステル変性ポリイミド樹脂とし、反応性を付与することも可能である。

熱可塑性ポリイミド樹脂は、対応するポリアミド酸重合体を脱水閉環して得られる。ポリアミド酸の合成方法およびイミド化については、前記同様の方法をあげることができる。

このようにして得られた熱可塑性ポリイミド樹脂はガラス転移温度を比較的低温において有するが、本発明において、樹脂組成物が特に良好な加工特性を得るためには熱可塑性ポリイミド樹脂のガラス転移温度は350℃以下が好ましく、より好ましくは320℃以下、特に好ましくは280℃以下である。下限値は、特に限定されるものではないが、150℃以上であることが好ましく、170℃以上であることがより好ましい。

次に本発明に係る熱硬化成分に関して説明する。熱硬化成分を前述の熱可塑性ポリイミド樹脂に適量添加することにより、金属箔、本発明の積層体および内層配線板の積層工程において、金属箔の表面を良好に転写でき、セミアディティブ工法により形成された微細回路との接着強度を向上できるという効果が得られる。また、一旦硬化せしめると、この転写は後の工程でも形状を保持できるため、セミアディティブ工法により形成された微

細回路との接着強度を保持できるという効果が得られる。具体的に熱硬化成分に関して説明する。熱硬化成分としてはビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、フェノール樹脂、シアン酸エステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、トリアジン樹脂、ヒドロシリル硬化樹脂、アリル硬化樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等をあげることができ、これらを単独または適宜組み合わせて用いることができる。この中で、エポキシ樹脂、シアン酸エステル樹脂がバランスの良い樹脂組成物を与えるため好ましい。

エポキシ樹脂としては、任意のエポキシ樹脂が本発明に使用可能である。例えば、ビスフェノール系エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール系エポキシ樹脂、フェノールノボラック系エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック系エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック系エポキシ樹脂、ポリフェノール系エポキシ樹脂、ポリグリコール系エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、クレゾールノボラック系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、エポキシ変性ポリシロキサン等を用いることができる。

シアナートエステル樹脂としては、任意のシアン酸エステル樹脂が本発明に使用可能である。例えば、2, 2'-ジシアナトジフェニルメタン、2, 4'-ジシアナトジフェニルメタン、4, 4'-ジシアナトジフェニルメタン、ビス(3-メチル-4-シアナトフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジプロモ-4-シアナトフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジクロロ-4-シアナトフェニル)メタン、2, 2'-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-メチル-4-シアナトフェニル)プロパン、4, 4'-ジシアナトジフェニルエーテル、4, 4'-ジシアナトジフェニルチオエー

テル、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)パーフルオロプロパン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)エタン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-シアナトフェニル)プロパン、あるいは、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-シアナトフェニル)プロパンである。この中で好ましくは、4, 4'-ジシアナトジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、4, 4'-ジシアナトジフェニルチオエーテル、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)パーフルオロプロパン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)エタン、あるいは、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-シアナトフェニル)プロパンである。さらに好ましくは、4, 4'-ジシアナトジフェニルメタン、あるいは、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-シアナトフェニル)プロパン等があげられる。

また、硬化触媒を使用することが好ましいが必ずしも必要ではない。硬化触媒としては、イミダゾール類、第3級アミン、有機金属化合物等が用いられる。これらの中でも、有機金属化合物が好ましく、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛等が用いられる。また、硬化反応の促進のために不揮発性のフェノール類を併用することが好ましく、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等の各種ビスフェノール類やノニルフェノール等が使用される。

本発明に係るポリイミド樹脂組成物中の熱可塑性ポリイミド樹脂と熱硬化成分の混合割合は、熱可塑性ポリイミド樹脂：熱硬化成分＝100重量部：1～10000重量部、より好ましくは100重量部：5～2000重量部である。熱硬化成分が少なすぎると、金属箔による転写の形状を保持できないため、後の工程で形状を保持できずに、セミアディティブ工法により形成された微細回路との接着強度を保持できない恐れがある。逆に多すぎると、ポリイミド樹脂組成物層とセミアディティブ工法により形成

された微細回路との接着強度自体が低下する恐れがある。

本発明者らは、本発明に係る熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分を含むポリイミド樹脂組成物は、高い電気絶縁性を有していることを見出した。プリント配線板の回路幅、スペースの微細化が進行しているが、従来材料では絶縁抵抗が小さく、十分な絶縁性を保つことが困難であった。本発明のポリイミド樹脂組成物は絶縁抵抗が高く、好ましい実施態様において体積抵抗率は  $5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  以上、より好ましくは  $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  以上である。尚、測定はASTM D-257に準拠し測定した。また、本発明のポリイミド樹脂組成物は低誘電率、低誘電正接を有していることも見出した。半導体のクロック周波数の増大に伴い、配線板材料にはGHz帯での信号遅延が小さいこと、伝送損失が小さいこと、即ち、低誘電率、低誘電正接を有していることが求められている。好ましい実施態様において、比誘電率は3.5以下、誘電正接は0.015以下である。

次に本発明の積層体に用いられる高分子フィルムについて説明する。本発明に係る高分子フィルム上には、上述の熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分からなるポリイミド樹脂組成物層が形成されており、該ポリイミド樹脂組成物層の表面粗度R<sub>z</sub>が3μm以下の場合でも、セミアディティブ工法により形成された微細回路と該樹脂組成物層との接着強度が充分高いという効果を持ち、本発明に係る高分子フィルム上に直接微細回路が形成されることはないので、本発明に係る高分子フィルムと微細回路との接着力は求められない。また、本発明に係る高分子フィルムに直接蒸着、スパッタリング等の高コストな工程を経る必要がない。さらには、本発明の積層体は、剛性の高い高分子フィルムを有することにより、低圧での積層を行った場合でも、金属箔の転写を良好に行うことができるため、積層加工条件の自由度を上げることが可能である。

本発明に用いる高分子フィルムとしては、寸法安定性、耐熱性ならびに

機械的特性に優れた材料が好ましい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどのポリオレフィン；エチレンービニルアルコール共重合体、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、エチレンー2,6-ナフタレートなどのポリエステル；さらに、ナイロンー6、ナイロンー11、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリケトン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、フッ素樹脂、ポリアリレート樹脂、液晶ポリマー樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリイミド樹脂などのフィルムがあげられる。

ここで、高分子フィルムは、本発明の積層体に十分な剛性を付与するために、引張弾性率が5 GPa以上であることが好ましく、6 GPa以上であることがより好ましい。

さらに、プリント配線板加工時には熱的な安定性が求められるので、高分子フィルムには寸法安定性が望まれる。したがって、 $2.0 \times 10^{-5}$  /℃以下、より好ましくは $1.5 \times 10^{-5}$  /℃以下、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{-5}$  /℃以下の線膨張係数を有する高分子フィルムが望ましい。

また、上述の熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分からなるポリイミド樹脂組成物層と高分子フィルムが十分な接着力を有することが求められる。

上記の諸特性を満足するフィルムとして前記非熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムと同様のものがあげられる。

次に本発明の積層体を構成する接着剤層について説明する。接着剤層は、前記ポリイミド樹脂組成物からなる層と反対の面に積層されている。

接着層としては、前期接着層と同様に、熱可塑性樹脂を用いた熱融着性

の接着剤、熱硬化樹脂の硬化反応を利用した硬化型接着剤の二種類があげることができる。

本発明の積層体は、高分子フィルムとその片方の面に前記熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分を含むポリイミド樹脂組成物からなる層の設けられた積層体である。また、本発明の積層体は、高分子フィルムの両面に該ポリイミド樹脂組成物からなる層が設けられた積層体であってもよい。この場合、両面のポリイミド樹脂組成物からなる層の組成は同じでも、異なってもよい。また、本発明の積層体は、片方の面が該ポリイミド樹脂組成物からなる層、他方の面が接着剤層である積層体であってもよい。

本発明の積層体は、前述のポリイミド樹脂組成物を用いることで、セミアディティブ工法により形成された微細回路とポリイミド樹脂組成物層とが、該樹脂組成物層の表面粗度  $R_z$  が  $3\ \mu\text{m}$  以下の場合でも強固に接着するという特徴を持つ。よって、蒸着、スパッタリング等の高コストな工程を経る必要が無い。

本発明の積層体には積層体のカールや表面の汚染、傷等を防ぐ目的で、片面若しくは両面に保護フィルムを設けることも可能である。

本発明の積層体を用いて積層する場合、金属箔を用いる。金属箔の種類は特に制限されない。具体的には、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔等が好ましく使用されるが、プリント配線板製造において一般的な銅箔がより好ましい。また、積層後に全面の金属箔をエッチングすることにより露出するポリイミド樹脂表面にはこの金属箔の表面が転写されており、この表面に化学めっきを施す。先述したように強固な接着強度と、微細回路形成のためには、この金属箔の表面粗度  $R_z$  は  $3\ \mu\text{m}$  以下が好ましく、より好ましくは  $2\ \mu\text{m}$  以下である。尚、形成する回路幅の 0.1 倍程度以下の表面粗度  $R_z$  であることが良好な回路形状を得る為に好ましい。

金属箔の積層方法は、加熱および／または加圧を伴った方法があげられ



れ、油圧プレスその他、真空プレス、真空ラミネートも適用でき、積層時の泡の咬み込み、内層回路の埋め込み性の観点から、真空プレス、真空ラミネートが好ましく使用される。最高積層温度は300℃以下、好ましくは250℃以下、さらに好ましくは200℃以下である。また、積層時間は1分～3時間程度、好ましくは1分～2時間である。真空プレス、真空ラミネートの場合チャンバー内圧力は10kPa以下、さらに好ましくは1kPa以下である。本発明の積層体は、剛性の高い高分子フィルムを有することにより、低圧での積層を行った場合でも、金属箔の転写を良好に行うことができるため、積層加工条件の自由度を上げることが可能である。積層する際の圧力は、好ましくは0.5MPa以上、さらに好ましくは0.7MPa以上である。0.5MPaよりも低圧であると、金属箔の転写が充分に行われず、化学めっきとの接着強度が低下する恐れがある。また、積層した後、熱風オープン等の硬化炉に投入することも可能である。これによりポリイミド樹脂組成物の熱硬化反応を硬化炉中で促進させることができ、特に積層時間を短くした場合、好ましくは20分以下にした場合、生産性向上の観点より好ましい。また、セミアディティブ法でプリント配線板を製造する場合、生産性を考慮し、20分以下の積層時間とし、完全にポリイミド樹脂組成物の硬化反応が終わっていない段階で、全面の銅箔を除去した後、硬化炉中で熱硬化反応を促進させることも可能である。この方法ではポリイミド樹脂組成物中の残溶媒量が多い場合、発泡させることなく硬化炉中での硬化反応を行える為、好ましい。

次に表面の金属箔を除去する工程について説明する。表面の金属箔を除去する方法としては、特に制限はないが、エッチングによる方法が好ましい。金属箔のエッチングには金属箔に応じたエッチャントを用いれば好ましく用いられる。好ましい金属箔としてあげた銅箔、アルミ箔、ニッケル箔等であれば一般に入手可能な塩化第二鉄系エッチャント、塩化第二銅系

エッチャント等が好ましく使用される。エッチング時間、エッチング温度について特に限定はないが、生産性を考慮すると、エッチング温度は10℃以上であることが好ましい。また、表面の金属箔を除去した後に、熱風オープンなどの硬化炉に投入することも可能であり、前記したように、ポリイミド樹脂組成物中の残溶媒量が多い場合、発泡させることなく硬化炉中での硬化反応を行うことも可能である。

本発明の積層体のポリイミド樹脂組成物からなる層は、半硬化状態であっても硬化していても良く、また、該層にはエンボス加工、サンドブラスト加工、研磨加工などの方法により表面処理が施され凹凸が形成されていても良いが、本発明のプリント配線板の製造方法においては、加熱および／または加圧を伴った方法で積層する工程で、本発明の積層体と金属箔との積層により、該層表面に金属箔の表面を転写することで、該層上に形成した回路と該層とを強固に接着せしめることが可能であるため、該層は半硬化状態であり、且つ特に凹凸が形成されていないことが好ましい。

本発明の積層体は何れも、高分子フィルムに熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分からなるポリイミド樹脂組成物層を形成する。本発明の積層体のポリイミド樹脂組成物層の厚さは、回路基板として低熱膨張性、耐熱性、電気特性等種々の優れた特性を持つ高分子フィルムの物性を生かすためにはできるだけ薄いことが好ましく、ポリイミド樹脂組成物層の厚さは高分子フィルムより薄い事が好ましく、さらにはポリイミド樹脂組成物層の厚さは高分子フィルムの1/2以下がより好ましく、特に好ましくは1/5以下である。

本発明の積層体は、本発明に係る熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分を含むポリイミド樹脂組成物を、少なくとも1種の溶媒を用いて溶解せしめたポリイミド樹脂組成物溶液を、例えば一般に知られているダイコート法、ナイフコート法、グラビアコート法等各種塗布法により本発明

の高分子フィルム上に形成し、硬化反応が極端に進行しない程度の温度下で乾燥させ、得ることができる。溶媒は熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分を溶解するものであれば特に限定されないが、形成したポリイミド樹脂組成物層の残揮発成分量を10重量%以下、より好ましくは7%以下に抑えることができる種類および量が好ましい。また、乾燥の際の温度、時間を適切な条件に設定することも必要である。残揮発成分量が10%より大きいとプリント配線板製造の際の加熱を伴う工程、あるいは製造されたプリント配線板に部品実装する際の半田リフロー工程において発泡の原因となり好ましくない。また、経済性および作業性の点を考えて沸点が160℃以下の低沸点溶媒が好ましい。130℃以下の沸点を有する溶媒がより好ましく、さらに好ましくは、105℃以下の沸点を有する溶媒である。このような低沸点溶媒としては、好適には、テトラヒドロフラン（以下、THFと略す。沸点66℃）、1,4-ジオキサン（以下、ジオキサンと略す。沸点103℃）、モノグライム（沸点84℃）、ジオキソラン（沸点76℃）、ジメトキシエタン（沸点85℃）を使用することができる。これらは1種で使用しても良いし、2種以上組み合わせて用いることもできる。

さらに、前記ポリイミド樹脂組成物溶液には吸水性、耐熱性、接着性等を改善する目的に応じて、酸二無水物などの酸無水物系、アミン系、イミダゾール系等の一般に用いられるエポキシ硬化剤、促進剤や種々のカップリング剤を併用し得る。

本発明の高分子フィルムの両面に該ポリイミド樹脂組成物からなる層の設けられた積層体を製造する場合は、前記の方法にて両面を形成し、硬化反応が極端に進行しない程度の温度下で乾燥させて得ることもできるし、前記の方法にて片面を形成した後、表面処理し、硬化した後、もう片方の面を形成し、硬化反応が極端に進行しない程度の温度下で乾燥させ、得る

こともできる。この場合、両面のポリイミド樹脂組成物からなる層の組成は同じでも、異なってもよい。また、本発明の片方の面が該ポリイミド樹脂組成物からなる層、他方の面が接着剤層である積層体を製造する場合は、該ポリイミド樹脂組成物からなる層、接着剤層のいずれを先に形成しても良いが、接着剤層を半硬化状態に保つことが重要であり、注意を要する。

その他、熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分を含むポリイミド樹脂組成物のシートを作製し、高分子フィルムと貼り合わせる方法等をあげることができるが、これらの方法に限定されない。

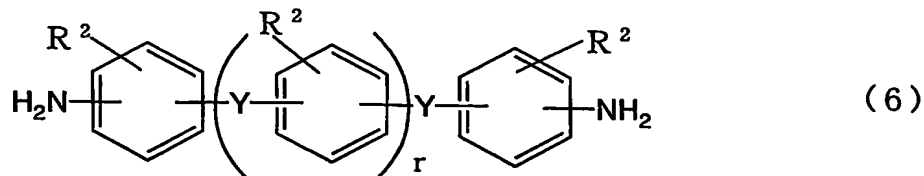
以下、本発明の三つめの態様の樹脂フィルムについて具体的に説明する。

本発明の樹脂フィルムに用いられる樹脂としては、特に限定されないが、ポリエチレンテレフタラート、ポリエチレンナフタレート、芳香族ポリアミド（アラミド）、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミド等が樹脂を含むことが耐熱性に優れる点で好ましく、電気的特性や機械的特性などの特性バランスに優れる点で特にポリイミド樹脂を含むことが好ましく、特に、微細な凹凸を形成させやすい点でガラス転移温度が150℃以上300℃以下の熱可塑性のポリイミド樹脂を含むことが好ましい。ガラス転移温度が150℃未満であると、本発明の材料で製造されるプリント配線板は、耐熱性が損なわれる傾向にあり、また、300℃以上であると、微細な凹凸をつけるために高温を必要とするなど加工性が損われる傾向にある。

上記の熱可塑性ポリイミド樹脂は、公知の方法で製造することができ、前記したイミド化の方法を用いることができる。

上記の酸二無水物としては、前記一般式（3）で示される化合物をあげることができる。

前記ポリイミド樹脂は、ジアミン成分として下記一般式（6）



(式中、Yは、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、または単結合を示す。R<sup>2</sup>は、水素、ハロゲン基または炭素数1～4のアルキル基、mおよびrは1以上5以下の整数である。)で表される少なくとも1種類のジアミンを用いて得られるポリイミド樹脂であることが軟化点(またはガラス転移温度)を制御しやすい、耐熱性に優れる、低吸水性のポリイミド樹脂が得られやすい点で好ましい。

前述ポリイミド樹脂には、接着性や耐熱性、加工性等の諸特性を改善させるために、耐熱性や低吸湿性等の諸特性を損なわない範囲でエポキシ樹脂、シアン酸エステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ヒドロシリル硬化樹脂、アリル硬化樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂や高分子鎖の側鎖または末端にアリル基、ビニル基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基等の反応性基を有する側鎖反応性基型熱硬化性高分子を単独または適宜組み合わせて混合することが可能である。

本発明の樹脂フィルムは、算術平均粗さのカットオフ値0.002mmで測定した値Ra1が、0.05μm以上1μm以下であり、カットオフ値0.1mmで測定した値Ra2との比Ra1/Ra2が0.4以上1以下である表面形状を少なくとも片面に有する。

算術平均粗さRaとは、JIS B 0601(平成6年2月1日改正版)に定義されている。特に本発明の算術平均粗さRaの数値は、光干渉式の表面構造解析装置で表面を観察により求められた数値を示す。本発明

のカットオフ値とは、上記 J I S B 0 6 0 1 に記載されているが、断面曲線（実測データ）から粗さ曲線を得る際に設定する波長を示す。即ち、カットオフ値が 0. 0 0 2 mm で測定した値  $R_a$  とは、実測データから 0. 0 0 2 mm よりも長い波長を有する凹凸を除去した粗さ曲線から算出された算術平均粗さである。従って、0. 0 0 2 mm よりも短い波長を有する凹凸が存在しない場合は、カットオフ値が 0. 0 0 2 mm で測定した値  $R_a$  は、0  $\mu$ m となる。

樹脂の表面に凹凸を形成する方法として、サンドブラスト加工、研磨加工等を樹脂の一部を物理的に削り取る方法が好ましく使用できる。樹脂が熱可塑性を有する場合は、エンボス加工も好ましく用いることができる。エンボス加工は樹脂のガラス転移温度（または軟化点）以上の温度で、表面に凹凸を形成した金属材料に樹脂を接触させることにより、樹脂表面に凹凸を形成することが可能となる。この際、加熱、加圧を伴なうことが好ましく、適切な凹凸が形成できる条件で加工することが好ましい。また、金属箔の粗化面を樹脂フィルムに接触させた後、樹脂の軟化点以上の温度でプレス法などで金属を加熱圧着し、後で金属箔を化学的あるいは引き剥がす等の物理的に除去する、レプリカ法と呼ばれる方法も好ましく用いることができる。

その他の方法として、樹脂フィルムを製造する場合に樹脂に微小な粒子を混合してフィルム化する方法などがあげられる。

何れの方法であっても、サンドブラスト加工、研磨加工も適切な凹凸が形成できる条件で加工することが好ましい。

また、本発明において、表面処理として、「熱可塑性ポリイミド樹脂表面に凹凸を形成する表面処理」、「熱可塑性ポリイミド樹脂の表層を一部除去する熱可塑性ポリイミド樹脂の表面処理」方法等の前記あげられた全ての方法を採用することができる。

いずれの方法であっても、算術平均粗さのカットオフ値  $0.002\text{ mm}$  で測定した値  $Ra1$  が、 $0.05\text{ }\mu\text{ m}$  以上  $1\text{ }\mu\text{ m}$  以下であり、カットオフ値  $0.1\text{ mm}$  で測定した値  $Ra2$  との比  $Ra1/Ra2$  が  $0.4$  以上  $1$  以下に制御して行うことが肝要であり、好ましくは、 $Ra1$  が  $0.1$  以上  $0.8\text{ }\mu\text{ m}$  以下であり、 $Ra1/Ra2$  が  $0.5$  以上  $1$  以下であり、特に、 $Ra1$  が  $0.2$  以上  $0.6\text{ }\mu\text{ m}$  以下であり、 $Ra1/Ra2$  が  $0.6$  以上  $1$  以下が好ましい。ここで、 $Ra2$  は、 $100\text{ }\mu\text{ m}$  よりも大きい凹凸を除去した数値であるが、 $100\text{ }\mu\text{ m}$  以上の波長を有する凹凸は、表面形状観察時のサンプルのセッティング時に発生するのフィルムのしわや、カールが大きな割合を占めると考えられ、フィルム本来の凹凸でない凹凸を除去するために好適であると考えて設定した数値である。一方、 $Ra1$  は、 $2\text{ }\mu\text{ m}$  超える凹凸を除去した数値であるが、本発明者らは、これらが多くなると、例えば、 $L/S$  が  $30\text{ }\mu\text{ m}/30\text{ }\mu\text{ m}$  以下、好ましくは  $10\text{ }\mu\text{ m}/10\text{ m}\text{ }\mu\text{ m}$  といった微細配線を形成する場合、配線形成性が低下する傾向があることを見出した。さらに、 $2\text{ }\mu\text{ m}$  以下の凹凸は、ある程度の高さがないと、すなわち、算術平均粗さ数値が  $0.05\text{ }\mu\text{ m}$  以上  $1\text{ }\mu\text{ m}$  以下でないと接着性が低下する傾向があることも見出した。

すなわち、 $Ra1/Ra2$  の比が  $0.4$  未満であると、 $2\text{ }\mu\text{ m}$  を超え、 $100\text{ }\mu\text{ m}$  以下の波長を有する凹凸が多いため、微細な回路を形成することが困難となる。また  $Ra1/Ra2$  が  $1$  を超えることはないが、 $1$  に近いほど  $2\text{ }\mu\text{ m}$  以下の波長を有する微細な凹凸を多く有する表面であるため、微細配線を形成する表面として好ましい。また、 $Ra1$  が  $0.05\text{ }\mu\text{ m}$  未満であると形成された凹凸の高さが不十分であり接着性に劣ることになり、 $1\text{ }\mu\text{ m}$  を超えると逆に凹凸の高さが大きくなりすぎて微細な回路を形成することが困難となる。

表面形状を上記の範囲とするためには、用いられる樹脂フィルムに適し

た加工条件で表面形状を形成することが重要となる。

例えば、薬液により樹脂表面の一部を溶解する場合には、用いられる樹脂フィルムに合わせて、薬液の種類、濃度、および、複数の薬液の組み合わせ等の加工用の材料や、薬液による処理温度、処理時間等の加工条件をそれぞれ選択することが必要であるが、特に樹脂フィルムの特性に合わせて、加工に用いる材料と条件の組み合わせることが重要である。

また樹脂フィルムが熱可塑性を有している場合は、エンボス加工やレプリカ法により微細な凹凸を形成することが好適である。レプリカ法であれば、使用する金属の種類や（表面粗度、表面形状等の加工用の材料や、プレス時の温度、圧力、時間等の加工条件をそれぞれ選択することが必要であるが、特に、熱可塑性の樹脂フィルムの特性に合わせて、加工に用いる材料と条件の組み合わせることが重要である。また、熱可塑性樹脂を用いてエンボス加工や、レプリカ法で微細な凹凸表面を形成する場合は、金属ロールや金属箔と、好適な凹凸を有する金属ロールや銅箔を使用することは当然であるが、好適な表面形状を形成するためには、熱可塑性樹脂材料に金属ロールや金属箔をプレス時の温度や圧力が特に重要である。

具体的には、プレス温度は、熱可塑性樹脂のガラス転移温度の $-100^{\circ}\text{C}$ ～ $180^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。圧力は線圧が $10\text{ kgf/cm}$ ～ $200\text{ kgf/cm}$ 、好ましくは $20\text{ kgf/cm}$ ～ $150\text{ kgf/cm}$ 、ライン速度は、 $0.5\text{ m/分}$ ～ $5\text{ m/分}$ 、好ましくは $1\text{ m/分}$ ～ $3\text{ m/分}$ 、の範囲で行うことがこのましいが、熱可塑性樹脂材料の特性（加熱による樹脂の流動性や、ガラス転移温度、加熱時の弾性率）に合わせて好適な条件を設定することが重要である。

本発明の樹脂フィルムは、特定の表面を有する樹脂フィルムの機械的特性や耐熱性、加工性などの諸特性を補うなどの目的で多層樹脂フィルムとすることも可能である。多層樹脂フィルムとする場合、絶縁特性、熱的特



性、機械的特性などの諸特性の特性バランスに優れる点で全層にポリイミド樹脂を含むことが好ましい。

接着層の積層性を付与するために、本発明の表面形状を有する面と反対側の面に、本発明の表面を有する樹脂よりも低い軟化点あるいは融点を有する樹脂層を有することも可能である。

本発明の樹脂フィルムの特定の表面形状を有する表面に、導体層となる金属層を形成方法としては、特に限定されないが、無電解めっき法、電気めっき法等の湿式めっき方法やスパッター法や蒸着法等の乾式めっき方法などがあげられ、コスト的に優れる湿式めっき法が特に好ましい。あるいは、接着剤を介して金属箔を張り合わせても良い。

本発明の樹脂フィルムの特定の表面形状を有する表面に、電子回路を形成する方法としては、表面全体に金属層を形成し、金属層の一部をエッチングにより除去して回路を形成する方法や、表面にめっきレジスト層を形成し露光現像したのちに、露出した本発明の表面上にめっきにより金属層を積層して、回路を形成を行う方法などがあげられる。

本発明の樹脂フィルムを使用して多層回路基板を製造することも可能である。多層回路基板の製造方法では、本発明の特定の表面形状を有する面と反対側の面に、該表面を有する樹脂よりも低い軟化点あるいは融点を有する樹脂層を有することを樹脂フィルムを用いることができる。すなわち、予め回路が形成された基板に本発明の表面に特定形状を有する樹脂よりも低い軟化点あるいは融点を有する樹脂層を接触させて、プレスあるいはラミネートにより加熱および加圧して圧着した後に、特定の形状を有する表面に回路を形成することにより製造することができる。

次に、プリント配線板の製造方法について説明する。

本発明の積層体、つまり「樹脂フィルム／非熱可塑性ポリイミドフィルムまたは高分子フィルム」からなる２層構造の積層体、あるいは「樹脂フ

ィルム／非熱可塑性ポリイミドフィルムまたは高分子フィルム／熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムまたは樹脂フィルム」、「樹脂フィルム／非熱可塑性ポリイミドフィルムまたは高分子フィルム／銅箔」、「樹脂フィルム／非熱可塑性ポリイミドフィルムまたは高分子フィルム／接着層」からなる3層構造の積層体を用いたプリント配線板の製造方法について説明するが本発明の製造方法はこれらに限定されるものではなく、その他の技術・プロセスを組み合わせることも可能である。なお、ここで樹脂フィルムとは、前記第1～3の熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料からなる層またはフィルム、樹脂フィルムまたは前記熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分を含むポリイミド樹脂組成物からなる層を示すものであり、これらの表面は、表面処理が施されているものであってもよいし、表面処理が施されていないものであってもよい。

「熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムまたは樹脂フィルム／非熱可塑性ポリイミドフィルムまたは高分子フィルム」積層体におけるプリント配線板の製造法を説明する。第一のプリント配線板の製造方法では、熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム表面に無電解めっき銅を施す。この無電解めっきは、パラジウム触媒を用いる化学めっきあるいはパラジウムカーボン等を用いるダイレクトプレーティングを用いることができる。さらに無電解めっき銅上にレジスト膜を形成し、露光、エッチングにより回路の形成を予定する部分のレジスト被膜を取り除く。次に無電解めっき膜が露出する部分を給電電極として使用して電解銅によるパターンめっき法により回路を形成する。ついでレジスト部分を取り除き不要部分の無電解めっき層をエッチングにより取り除いて回路を形成する。この方法はセミアディティブ法と呼ばれる方法である。

第二のプリント配線板の方法は以下のように行われる。まず上記と同様に、熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム表面に無電解めっき銅層を形成する

。次に電解めっき銅を施し、電解銅めっき層表面にレジスト膜を形成し、露光工程、現像により回路の形成しない部分のレジスト膜を除去し、次にエッチングにより不要な金属層を取り除き回路を形成する。この方法はサブトラクティブ法と呼ばれる方法である。

「熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムまたは樹脂フィルム／非熱可塑性ポリイミドフィルムまたは高分子フィルム／熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムまたは樹脂フィルム」積層体の場合について説明する。

第一のプリント配線板の製造方法では、まず積層体を貫通するビアホールを形成する。ビアホールの形成は炭酸ガスレーザーやUV-YAGレーザー、パンチング、ドリリング等を用いた穴開け法によって行う。小さなビアホールを形成する場合レーザーを用いた穴開け法が好ましく使用される。ビアホールを形成後、ビアホール内部および周辺に出来たポリイミド分解物や熱による炭化物を主成分とするスミヤを除去するデスミア工程を実施する。このデスミア工程は公知の方法を利用でき過マンガン酸塩を用いるウェットプロセスやプラズマ等のドライデスミアを用いることも可能である。本発明の各種積層体はプリント配線板製造において広く用いられている過マンガン酸塩系デスミアプロセスに対する耐久性を有しており好ましく使用できる。次に、熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム表面およびビアホール内部に無電解めっき銅を施す。上記と同様セミアディティブ法により回路を形成する。

第二のプリント配線板の方法は以下のように行われる。すなわち、まず、「熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムまたは樹脂フィルム／非熱可塑性ポリイミドフィルムまたは高分子フィルム／熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムまたは樹脂フィルム」積層体を貫通するビアホールを形成する。次に上記と同様にデスミア工程を経て、熱可塑性ポリイミド樹脂表面およびビアホール内部に無電解めっき銅層を形成する。次に電解めっき銅によりパネ

ルめっきを施して、両面をビアホールによって電氣的に接続し、前記と同様サブトラクティブ法により回路を形成する。

次に、「熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムまたは樹脂フィルム／非熱可塑性ポリイミドフィルムまたは高分子フィルム／銅箔」積層体を用いた場合のプリント配線板の製造法についてのべる。

第一のプリント配線板の製造方法は、熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムと非熱可塑性ポリイミドフィルムフィルムを貫通して金属銅箔にいたる／または貫通するビアホールを形成する。ビアホールの形成は炭酸ガスレーザーやUV-YAGレーザー、パンチング、ドリリング等を用いる。ビアホール形成後、熱可塑性ポリイミド樹脂表面およびビアホール内部をデスマシ、前記同様にセミアディティブ法により回路を形成する。

第二のプリント配線板の製造方法は、熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムまたは樹脂フィルム／非熱可塑性ポリイミドフィルムまたは高分子フィルムを貫通して金属銅箔にいたる／または貫通するビアホールを形成する。次に上記と同様にデスマシ、無電解めっき銅層を形成する。次に無電解めっき銅層に電解めっき銅を施して、両面がビアホールによって電氣的に接続された積層体を作製し、前記同様にサブトラクティブ法により回路を形成する。

次に、「熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムまたは樹脂フィルム／非熱可塑性ポリイミドフィルムまたは高分子フィルム／接着層」からなる積層体を用いた配線板の製造方法についてのべる。

第一のプリント配線板の製造方法では、まず該積層体の接着層と回路形成した配線板の回路面を対向させ加熱および／または加圧を伴った方法で積層する。次に、表面処理を施した熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム／非熱可塑性ポリイミドフィルムを貫通して配線板回路にいたるビアホールを形成する。ビアホールの形成は炭酸ガスレーザー、UV-YAGレーザー、

ドリルマシン、ドライプラズマ装置、UVレーザー、エキシマレーザー等を用いたレーザーによる穴開け法を用いることができる。ビア穴を形成後、少なくともビアホール内部に出来たポリイミド融着物、分解物、熱による炭化物などを主成分とするスミヤを除去する工程を実施する。ビアホールを形成後、無電解めっき銅を施し、セミアディティブ法により回路を形成する。

第二のプリント配線板の製造方法は以下のように行われる。すなわち、まず、まず該積層体の接着層と回路形成した配線板の回路面を対向させ加熱、および／または加圧を伴った方法で積層する。熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムまたは樹脂フィルム／非熱可塑性ポリイミドフィルムまたは高分子フィルムを貫通して配線板回路にいたるビアホールを形成する。次に上記と同様にデスミヤ、無電解めっき銅を施し、サブトラクティブ法により回路を形成する。

上記方法において金属層の形成方法として、無電解めっきに代えてスパッター法を用いることも可能である。また、多層のプリント配線板を製造する場合は、表面に回路が形成されたポリイミドフィルム等の樹脂フィルムを基材とするフレキシブルプリント配線板、あるいはガラスエポキシ基板、ビスマレイミドトリアジン基板等のリジット基板等の基板上に、熱可塑性あるいは熱硬化性の接着剤を介し、本発明の樹脂フィルムを、特定の表面形状を有する表面が外層になるように積層した後に前記のプリント配線板の製造方法と同様の方法で、本発明の樹脂フィルム上に回路を形成することも可能である。

本発明の各種積層体はプリント配線板製造プロセスにおいて一般的な過マンガン酸塩を用いたデスミアプロセスに対する耐久性を有しており好ましく使用でき、また無電解めっきの種類としてはパラジウム等の貴金属の触媒作用を利用した化学めっき、さらには析出する金属の種類としては銅、

ニッケル、金等が使用可能である、あるいはパラジウム、カーボン、有機マンガノ導電皮膜、導電性高分子を用いたダイレクトプレーティング等を適用可能であり、またレジストは液状レジストやドライフィルムレジスト等が適用可能であり、特に取扱い性に優れたドライフィルムレジストは好ましく使用可能であり、また、セミアディティブ法で回路形成する場合の給電層除去為のエッチングにはプロセスで用いる無電解めっきの種類により適宜選択され、無電解めっきが銅である場合、硫酸／過酸化水素、過硫酸アンモニウム／硫酸系エッチャントが好ましく使用され、また、無電解めっきがニッケル、金等の場合、それらを選択的にエッチングできるエッチャントの使用も好ましい。さらに、ビア形成は、前記した中でも、UV-YAGレーザー、エキシマレーザーが小径特に50 $\mu$ m以下のビア形成の為に好ましく、特に好ましくは30 $\mu$ m以下のビア形成である。

化学めっきとしては、公知の多くの方法を適用することができ、例えば、無電解銅めっき、電解はんだめっき、電解錫めっき、無電解ニッケルめっき、無電解金めっき、無電解銀めっき、無電解錫めっき等をあげる事ができ本発明に使用可能であるが、工業的観点、耐マイグレーション性等の電気特性の観点より、無電解銅めっき、無電解ニッケルめっきが好ましく、特に好ましくは無電解銅めっきである。

本発明の積層体が、高分子フィルムとその片方の面に前記熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分を含むポリイミド樹脂組成物からなる層の設けられた積層体、若しくは高分子フィルムの両面に該ポリイミド樹脂組成物からなる層が設けられた積層体の場合、積層体と内層配線板とは接着剤を介して強固に固定せしめる必要がある。該接着剤としては、通常の接着性樹脂が用いられ、前記、接着層の説明であげられた接着剤を好適に用いることが可能である。

本発明の積層体と内層配線板を積層する際に用いる接着剤としては、接

着性、加工性、耐熱性、柔軟性、寸法安定性、低誘電特性、価格等の観点からポリイミド樹脂やエポキシ樹脂系、シアナートエステル樹脂系、あるいはこれらをブレンドして用いたものも好ましく使用できる。該接着剤の厚みに特に制限はないが、内層配線板の回路を十分に埋め込める厚さを有することが好ましい。また、該接着剤の形態に特に制限はないが、取扱いやすいシート状であることが好ましい。

本発明の、高分子フィルムの両面にポリイミド樹脂組成物からなる層が設けられた積層体では、該ポリイミド樹脂組成物層と上述の接着剤が強固に接着する必要がある、接着剤の選択には注意を要する。尚、該積層体の接着剤と接着する面のポリイミド樹脂組成物層は、いずれの面のポリイミド樹脂組成物層でも良い。また、該積層体の接着剤と接着する面のポリイミド樹脂組成物層の厚みは特に制限はなく、接着剤と強固に接着せしめるため、各種表面処理を行うことも可能である。一方、本発明のプリント配線板の製造方法においては、加熱および／または加圧を伴った方法で積層する工程で、本発明の積層体と金属箔との積層により、該層表面に金属箔の表面を転写することで、該層上に形成した回路と該層とを強固に接着せしめることが可能であるため、該積層体の金属層と接して積層する方のポリイミド樹脂組成物層は半硬化状態であり、且つ特に凹凸が形成されていないことが好ましい。

このようにして得られた本発明の積層体は高絶縁抵抗、良好な接着強度、微細な回路形成が可能であり、微細な配線を有するプリント配線板用材料、さらにはビルドアップ配線板用材料として好ましく使用できる。

本発明のプリント配線板の製造方法における化学めっきの厚みはレーザードリリング等の方法により形成されたビアの内面および／または貫通スルーホールの内面にめっき皮膜を形成し、給電電極となる必要がある。したがって、その厚さは100nm～1000nmであることが好ましく、

さらには200nm～800nmであることが好ましい。100nmより薄いと給電電極とした際の面内の電気めっきの厚みばらつきとなり、逆に1000nm以上の場合、本発明のプリント配線板の製造方法におけるエッチング工程で余分にエッチングを行う必要があり、回路設計値よりも回路厚みが薄くなったり、回路幅が狭くなったりする。さらに、アンダーカット等が発生し、回路形状が劣化するという問題が生じる。

また、本発明のプリント配線板の製造方法に用いる感光性めっきレジストとしては広く市販されている公知の材料を用いることができる。本発明の製造方法では狭ピッチ化に対応するためには50 $\mu$ mピッチ以下の解像度を有する感光性めっきレジストを用いることが好ましい。無論、本発明の製造方法で得られるプリント配線板の配線ピッチに、50 $\mu$ m以下のピッチを有する回路とそれ以上のピッチを有する回路が混在しても良い。

本発明のプリント配線板の製造方法における化学めっき層を除去する工程においては、公知のクイックエッチャントを用いることができる。例えば、硫酸・過酸化水素系エッチャント、過硫酸アンモニウム系エッチャント、過硫酸ナトリウム系エッチャントや希釈した塩化第二鉄系エッチャント、希釈した塩化第二銅系エッチャント等を好ましく用いることができる。

なお、本発明にかかる樹脂フィルムには、その特性を低下させない限り、前述した以外の成分が含まれていてもよいことは言うまでもない。同様に、本発明にかかる樹脂フィルムにおいては、前述した以外の工程が含まれていてもよいことも言うまでもない。

以上、本発明者らは検討の結果、本発明に係るポリイミド樹脂組成物層はその表面粗度が3 $\mu$ m以下である場合にも、化学めっきと強固に接着することを見出すに至った。即ち、良好な接着性と微細な回路形成の両立を可能とした。さらに表面粗度が小さいとセミアディティブ工法におけるエッチング工程において給電電極の除去が表面粗度が大きい場合と比較し、



短時間の内に行うことが可能であり、微細回路の形成にとって好ましい。即ち、短時間の内にエッチングが完了するため、電気めっきで形成する回路パターンのエッチング量が少なく、回路幅、厚みが設計値通りに形成が可能となり、特に微細回路形成にとって好ましい。

また、本発明の積層体を用いることにより、デスミヤ工程や無電解めっき工程などの通常の製造工程が適用出来、 $L/S$ が $20\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ 以下、さらには $10\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ 程度であるような高密度回路形成が可能で、優れた接着性と高温・高湿等の厳しい環境における高い接着信頼性を持つプリント配線板を得る事ができ、接着性とその耐環境安定性に優れたフレキシブルプリント配線板、フレキシブルプリント配線板を積層した多層フレキシブルプリント配線板、フレキシブルプリント配線板と硬質プリント配線板を積層したリジッド・フレックス配線板、ビルドアップ配線板、TAB用テープ、プリント配線板上に直接半導体素子を実装したCOF基板、MCM基板等を製造できる。

本発明のプリント配線板の製造方法においては、比較的低压の積層加工条件でも、本発明に係るポリイミド樹脂組成物上の微細な表面凹凸に微細回路パターンを良好に形成でき、かつ高い接着強度を有している。また、微細な表面凹凸上の給電層をエッチング残り無く良好にエッチングできること、および本発明に係るのポリイミド樹脂組成物は絶縁抵抗が大きいこと、以上2つの理由により今後益々狭ピッチ化する微細回路スペース部に求められる高い絶縁性を実現できるものである。また、本発明の各種積層体は本発明のプリント配線板およびプリント配線板の製造方法に好ましく用いることができる。

以下に実施例をあげて、本発明の効果を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、当業者は本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、および改変を行うことができる。なお、

実施例中の種々の非熱可塑性ポリイミドフィルムの作製、熱可塑性ポリイミド樹脂の作製、積層体の作製、接着層の合成・作製、積層、無電解めっき、各種測定・評価は以下の方法で行った。

#### <非熱可塑性ポリイミドフィルムの作製法A>

ピロメリット酸二無水物／4，4′-ジアミノジフェニルエーテル／p-フェニレンジアミンをモル比で4／3／1の割合で合成したポリアミド酸の17重量%のDMF（N，N-ジメチルホルムアミド）溶液90gに無水酢酸17gとイソキノリン2gからなる転化剤を混合、攪拌し、遠心分離による脱泡の後、アルミ箔上に厚さ700μmで流延塗布した。攪拌から脱泡までは0℃に冷却しながら行った。このアルミ箔とポリアミド酸溶液の積層体を110℃4分間加熱し、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このゲルフィルムの残揮発分含量は30重量%であり、イミド化率は90%であった。このゲルフィルムをアルミ箔から剥がし、フレームに固定した。このゲルフィルムを300℃、400℃、500℃で各1分間加熱して厚さ25μmのポリイミドフィルムAを製造した。

#### <非熱可塑性ポリイミドフィルムの作製法B>

ピロメリット酸二無水物／4，4′-ジアミノジフェニルエーテルモル比で1／1の割合で合成する以外は作製法Aと同様の方法でポリイミドフィルムBを作製した。

#### <非熱可塑性ポリイミドフィルムの作製法C>

3，3′，4，4′-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物／p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）／p-フェニレンジアミン／4，4′-ジアミノジフェニルエーテルをモル比で4／5／7／2の割合で合成したポリアミド酸の17重量%のDMAc（N，N-ジメチルアセトアミド）溶液を用いる以外は作製法Aと同様の方法でポリイミドフィルムCを作製した。

<熱可塑性ポリイミド前駆体の作製法X>

1, 2-ビス[2-(4-アミノフェノキシ)エトキシ]エタン(以下、DA3EGと言う)と、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(以下、BAPPと言う)をモル比3:7でDMFに溶解し、攪拌しながら3, 3', 4, 4'-エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物(以下TMEGと言う)および3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(以下BTDAと言う)をモル比5:1で加え、約1時間攪拌し固形分濃度が20重量%ポリアミド酸DMF溶液を得た。この熱可塑性ポリイミド樹脂の単体のシートについて測定したガラス転移温度は、152℃であった。

<熱可塑性ポリイミド前駆体の作製法Y>

BAPPをDMFに均一に溶解し、攪拌しながら3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とエチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)のモル比4:1でかつ酸二無水物とジアミンが等モルになるように添加し、約1時間攪拌し、固形分濃度20重量%ポリアミド酸のDMF溶液を得た。この熱可塑性ポリイミド樹脂の単体のシートについて測定したガラス転移温度は、225℃であった。

<熱可塑性ポリイミド前駆体の作製法Z>

1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンと3, 3'-ジヒドロキシベンジジンをモル比4:1でDMFに溶解し、攪拌しながら4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)を酸二無水物とジアミンが等モルになるように添加、約1時間攪拌し、固形分濃度20重量%ポリアミド酸のDMF溶液を得た。この熱可塑性ポリイミド樹脂の単体のシートについて測定したガラス転移温度は、160℃であった。

### ＜積層体の作製＞

以上のべた、製造法A～Cで作製した非熱可塑性ポリイミドフィルムA～Cをコアフィルムとして用い、その両面あるいは片面に製造法X、Y、Zで作製した熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMF溶液をグラビアコーターを用いて塗布した。

塗布後、加熱処理により溶媒乾燥、あるいはポリアミド酸のイミド化を行い、最終加熱温度390℃で非熱可塑性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミド層からなる積層ポリイミドフィルムを作製した。塗布量を変えて熱可塑性ポリイミド層の厚さの異なるフィルムを得た。これらのフィルムを、例えば非熱可塑性ポリイミドフィルムがA法で作製したものであり、片面のみにX法で作製した熱可塑性ポリイミド層を設けた場合、X/A、両面がX法で作製した熱可塑性ポリイミド層を設けた場合、X/A/X、片面が熱可塑性ポリイミド層で他の面が銅箔である場合にはX/A/Cu、等と記載してある。

### ＜接着層の合成・作製＞

窒素雰囲気下で、N、N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFという）に1当量のビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン（以下BAPS-Mという）を溶解した。溶液を冷却しつつ攪拌し、1当量の4,4'-（4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ）ビス（無水フタル酸）（以下、BPADAという）を溶解、重合し固形分濃度30重量%のポリアミド酸重合体溶液を得た。このポリアミド酸溶液を200℃、180分、665Paの減圧下で加熱し、固形の熱可塑性ポリイミド樹脂を得た。上記で得たポリイミド樹脂とノボラック型のエポキシ樹脂（エピコート1032H60：油化シェル社製）、および4,4'-ジアミノジフェニルスルホン（以下、4,4'-DDSとする）を重量比が70/30/9になるように混合し、ジオキソランに固形分濃度が20

重量%になるように溶解して接着剤溶液を得た。得られた接着剤溶液を上記手法で得た積層体のポリイミドフィルム面に乾燥後の厚みが $12.5\mu\text{m}$ になるように塗布し、 $170^{\circ}\text{C}$ で2分間乾燥して接着層を形成し積層体を得た。

#### <積層工程>

銅箔 $12\mu\text{m}$ のガラスエポキシ銅張積層板から内層回路板を作製し、次いで得られた積層体を真空プレスにより温度 $200^{\circ}\text{C}$ 、熱板圧力 $3\text{MPa}$ 、プレス時間2時間、真空条件 $1\text{kPa}$ の条件で内層回路板に積層、硬化した。

#### <無電解めっき>

下表に示すアトテック社製無電解めっきプロセスを用いて行った。

(無電解めっき条件)

表 1

| 工 程                   | 処理液組成                             |         | 処理条件         |
|-----------------------|-----------------------------------|---------|--------------|
| クリーナー<br>コンディショ<br>ナー | クリーナーセキュリガント 902 (※)              | 40 ml/l | 60℃<br>5分浸漬  |
|                       | クリーナーアディティブ 902 (※)               | 3 ml/l  |              |
|                       | 水酸化ナトリウム                          | 20 g/l  |              |
| (水洗)                  |                                   |         |              |
| プレディップ                | プリディップネオガント B (※)                 | 20 ml/l | 室温<br>1分浸漬   |
|                       | 硫酸                                | 1 ml/l  |              |
| 触媒付与                  | アクチベーターネオガント 834 コンク (※)          | 40 ml/l | 40℃<br>5分浸漬  |
|                       | 水酸化ナトリウム                          | 4 g/l   |              |
|                       | ホウ酸                               | 5 g/l   |              |
| (水洗)                  |                                   |         |              |
| 還元                    | リデューサーネオガント (※)                   | 1 g/l   | 室温<br>2分浸漬   |
|                       | 水酸化ナトリウム                          | 5 g/l   |              |
| (水洗)                  |                                   |         |              |
| 無電解銅                  | ベーシックソリューションプリントガント<br>MSK-DK (※) | 80 ml/l | 35℃<br>15分浸漬 |
|                       | 銅パーソリューションプリントガント<br>MSK (※)      | 40 ml/l |              |
|                       | スタビライザープリントガント<br>MSK-DK (※)      | 3 ml/l  |              |
|                       | リデューサー銅 (※)                       | 14 ml/l |              |
| (水洗)                  |                                   |         |              |

(※) (アトテックジャパン株式会社製)

#### <電解銅めっき方法>

電解銅めっきは10%硫酸中で30秒間予備洗浄し、次に室温中で40分間めっきを行なった。電流密度は2 A/dm<sup>2</sup>である。

#### <レジスト層の形成方法>

液状感光性めっきレジスト (日本合成ゴム (株) 社製、THB320

P) をコーティングし、次いで高圧水銀灯を用いてマスク露光を行い、所望のL/Sを有するレジストパターンを形成した。

<接着強度の測定>

I P C—T M—6 5 0—m e t h o d. 2. 4. 9に従い、パターン幅3mm、剥離角度90度、剥離速度50mm/minで測定した。

<プレッシャークッカー試験>

121℃、100%RH、96時間、の条件下で試験を行った。

<表面粗さの測定>

光波干渉式表面粗さ計Z Y G O社製NewV i e w 5 0 3 0システムを用いて熱可塑性ポリイミド樹脂表面の10点平均粗さを測定した。

<表面形状の測定>

光波干渉式表面粗さ計Z Y G O社製NewV i e w 5 0 3 0システムを用いて下記の条件で樹脂表面の算術平均粗さを測定した。

(測定条件)

対物レンズ：50倍ミラウ      イメージズーム：2

F D A   R e s : N o r m a l

(解析条件)

R e m o v e : C y l i n d e r

F i l t e r : H i g h   P a s s

F i l t e r   L o w   W a v e n : 0. 0 0 2 m m、および0. 1 m m

<微細配線間の金属エッチング残渣の確認>

S E M E D X   T y p e—N (株式会社日立製作所製) を使用して、配線間を観察し、金属元素のピークの有無を確認した。

<接着強度の測定>

I P C—T M—6 5 0—m e t h o d. 2. 4. 9に従い、パターン幅

3 mm、剥離角度90度、剥離速度50 mm/minで測定した。

#### <線膨張係数の測定>

熱可塑性ポリイミド／非熱可塑性ポリイミド積層体の線膨張係数は、セイコーインスツルメント社製TMA120Cを用い、昇温速度20℃/分、窒素流量50 ml/分、サンプル形状3 mm幅10 mm長さ、荷重3 gにて室温から300℃まで2回測定し、2回目の100～200℃の平均線膨張係数をその積層体の線膨張係数とした。

#### <ガラス転移温度>

DMS-200（セイコー電子工業社製）を用い、測定長（測定治具間隔）を20 mmとして、下記の条件下で、硬化樹脂シートの貯蔵弾性率（ $\epsilon'$ ）の測定を行い、該貯蔵弾性率（ $\epsilon'$ ）の変曲点をガラス転移温度（℃）とした。

測定雰囲気：乾燥空気雰囲気下

測定温度：20～400℃

測定試料：幅9 mm、長さ40 mmにスリットした硬化樹脂シート

（実施例1～9）

ポリイミドフィルム作製法A、B、Cで製造した厚み25  $\mu$ mの非熱可塑性ポリイミドフィルムA～Cの片面に作製法X、Y、Zで製造したポリアミド酸溶液を塗布する方法で積層体の製造を行った。熱可塑性ポリイミド層の厚さは3  $\mu$ mとした。銅箔を熱可塑性ポリイミド層に重ね合わせ、温度340℃、線圧20 kgf/cm、線速1.5 m/minの条件で熱ロールラミネートした。銅箔にはジャパンエナジー製18  $\mu$ m（Rz=1.5  $\mu$ m）圧延銅箔BHY-22B-Tを使用した。続いてラミネートした銅箔を塩酸／塩化第二鉄系エッチャントで完全に除去し、表面処理された熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムを有する本発明の積層体を得た。表面処理された表面粗度の測定を行った。



続いて、無電解銅めっきおよび電解銅めっきを行い厚さ  $18\ \mu\text{m}$  の銅層を形成し、その常温での接着強度、プレッシャークッカー試験後の接着強度を測定した。その結果を表 2 にしめす。

(比較例 1 ～ 3)

実施例 1 ～ 9 において銅箔をラミネートし、除去することによる表面処理を行わない以外は同じにして積層体を作製し、実施例 1 と同様の試験を行った。その結果を表 2 に示す。

表 2

| 実施例   | 材料構成 | 表面処理方法 | 表面粗さ Rz ( $\mu\text{m}$ ) | Ra1 ( $\mu\text{m}$ ) | Ra2 ( $\mu\text{m}$ ) | Ra1/Ra2 | 接着強度 (N/cm) | PCT 試験後の接着強度 (N/cm) |
|-------|------|--------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|---------|-------------|---------------------|
| 1     | X/A  | 圧延銅箔   | 1.1                       | 0.19                  | 0.23                  | 0.83    | 9           | 7                   |
| 2     | X/B  | 圧延銅箔   | 1.1                       | 0.18                  | 0.22                  | 0.82    | 9           | 7                   |
| 3     | X/C  | 圧延銅箔   | 1.3                       | 0.21                  | 0.27                  | 0.78    | 9           | 6                   |
| 4     | Y/A  | 圧延銅箔   | 1.2                       | 0.17                  | 0.25                  | 0.68    | 8           | 6                   |
| 5     | Y/B  | 圧延銅箔   | 1.1                       | 0.15                  | 0.25                  | 0.60    | 10          | 6                   |
| 6     | Y/C  | 圧延銅箔   | 1.3                       | 0.18                  | 0.28                  | 0.64    | 8           | 7                   |
| 7     | Z/A  | 圧延銅箔   | 1.2                       | 0.19                  | 0.21                  | 0.90    | 9           | 7                   |
| 8     | Z/B  | 圧延銅箔   | 1.1                       | 0.18                  | 0.21                  | 0.86    | 10          | 6                   |
| 9     | Z/C  | 圧延銅箔   | 1.1                       | 0.18                  | 0.20                  | 0.90    | 9           | 7                   |
| 比較例 1 | X/A  | 無し     | 0.1                       | 0.02                  | 0.03                  | 0.67    | <1          | <1                  |
| 比較例 2 | Y/A  | 無し     | 0.1                       | 0.02                  | 0.03                  | 0.67    | <1          | <1                  |
| 比較例 3 | Z/A  | 無し     | 0.1                       | 0.02                  | 0.02                  | 1       | <1          | <1                  |

この結果から、本発明の積層体では適度に小さな粗化表面上に  $5\ \text{N}/\text{cm}$  以上の高い接着性を有する無電解めっき層を形成できる事がわかった。

## (実施例 10～26)

各種表面処理の効果を確認する為実験を行った。ポリイミドフィルム作製法Bで製造した厚み25  $\mu\text{m}$ の非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面に作製法Yで製造したポリアミド酸溶液を塗布する方法で積層体の製造を行った。熱可塑性ポリイミド層の厚さは1、3、5  $\mu\text{m}$ とした。

(1) 電解銅箔を用いた表面処理は三井金属(株)製電解銅箔3EC-VLP箔(厚み18  $\mu\text{m}$ 、Rz=4.6  $\mu\text{m}$ )を実施例1～9と同様の方法で積層した。

(2) 過マンガン酸塩を用いた表面処理は、下表に示すアトテック株式会社製過マンガン酸デスマシアシステムを用いて行った。

<過マンガン酸デスマシア条件>

表 3

| 工 程     | 処 理 液 組 成                         |                  | 処 理 条 件     |
|---------|-----------------------------------|------------------|-------------|
| 膨潤      | スエリングセキュリガントP(※)<br>NaOH          | 500ml/L<br>3g/l  | 60℃<br>5分浸漬 |
| (水洗)    |                                   |                  |             |
| マイクロエッチ | コンセントレートコンパクトCP(※)<br>NaOH        | 550ml/L<br>40g/l | 80℃<br>5分浸漬 |
| (水洗)    |                                   |                  |             |
| 還元      | リダクションソリューションセキュリガントP500(※)<br>硫酸 | 70ml/L<br>50ml/l | 40℃<br>5分浸漬 |
| (水洗)    |                                   |                  |             |

(※) (アトテックジャパン株式会社製)

(3) 有機アルカリ化合物を用いた表面処理は、水酸化カリウム／エタノールアミン／水を重量比 2／5／1 で混合した混合液に 30℃ 5 分間浸漬し、充分水洗することにより行った。

(4) 有機溶剤を用いる表面処理は、溶剤として DMF を用い、40℃ 5 分間浸漬し、充分に水洗することにより行った。

これら表面処理を実施した積層体を用い、実施例 1～9 と同様の方法で評価を行った。尚、2 種の表面処理を併用した場合、表 4 記載の順序で逐次表面処理を行った。(圧延銅箔＋過マンガン酸と記載された場合、圧延銅箔による処理を行った後、過マンガン酸塩による処理を行ったことを表わす。) その結果を表 4 に示す。

#### (比較例 4)

比較のために実施例 10～26 で用いた積層体に表面処理は行わずに同様の評価を行った。結果を表 4 に示す。

#### (比較例 5)

比較の為、エポキシ樹脂で同様の評価を行った。油化シェルエポキシ社製 EP-1001 80 部、油化シェルエポキシ社製 EP-828 10 部、油化シェルエポキシ社製 EP-154 10 部、四国化成株式会社社製 イミダゾール系硬化促進剤 2E4MZ 0.4 部、ジシアンジアミド

3.5 部を均一に混合／分散させ、メチルエチルケトンに溶解した後、ガラスエポキシ基板に均一の厚みで塗布し、120℃×15 分、150℃×30 分の温度条件で乾燥と硬化反応を行いエポキシ樹脂の塗膜を得た。続いて、実施例 1～9 と同一のデスミア処理を行い、表面粗さの評価を行った。次に、実施例 1～9 と同様の操作で無電解めっき、電気めっきを行い、接着強度の評価を行った。

表 4

| 実施例      | 材料<br>構成<br>B =<br>25 $\mu$ m | 熱可塑<br>性ポリ<br>イミド層<br>の厚み<br>( $\mu$ m) | 表面処理の<br>方法      | 表面<br>粗さ<br>Rz<br>( $\mu$ m) | Ra1<br>( $\mu$ m) | Ra2<br>( $\mu$ m) | Ra1/<br>Ra2 | 接着<br>強度<br>(N/cm) | PCT<br>試験後の<br>接着強度<br>(N/cm) |
|----------|-------------------------------|---|------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|-------------|--------------------|-------------------------------|
| 10       | Y/B                           | 1                                       | 圧延銅箔             | 0.7                          | 0.12              | 0.19              | 0.63        | 5                  | 4                             |
| 11       | Y/B                           | 5                                       | 圧延銅箔             | 1.2                          | 0.17              | 0.25              | 0.68        | 9                  | 6                             |
| 12       | Y/B                           | 1                                       | 電解銅箔             | 0.7                          | 0.13              | 0.23              | 0.57        | 5                  | 3                             |
| 13       | Y/B                           | 3                                       | 電解銅箔             | 3.5                          | 0.21              | 0.51              | 0.41        | 11                 | 6                             |
| 14       | Y/B                           | 5                                       | 電解銅箔             | 3.7                          | 0.22              | 0.55              | 0.40        | 11                 | 6                             |
| 15       | Y/B                           | 1                                       | 過マンガン酸塩          | 0.2                          | 0.06              | 0.07              | 0.86        | 6                  | 4                             |
| 16       | Y/B                           | 3                                       | 過マンガン酸塩          | 0.2                          | 0.06              | 0.07              | 0.86        | 5                  | 4                             |
| 17       | Y/B                           | 5                                       | 過マンガン酸塩          | 0.2                          | 0.06              | 0.08              | 0.75        | 6                  | 4                             |
| 18       | Y/B                           | 1                                       | エタノール<br>アミン     | 0.1                          | 0.05              | 0.05              | 1.00        | 5                  | 4                             |
| 19       | Y/B                           | 3                                       | エタノール<br>アミン     | 0.1                          | 0.05              | 0.06              | 0.83        | 5                  | 4                             |
| 20       | Y/B                           | 5                                       | エタノール<br>アミン     | 0.2                          | 0.06              | 0.06              | 1.00        | 6                  | 5                             |
| 21       | Y/B                           | 1                                       | DMF              | 0.3                          | 0.07              | 0.09              | 0.78        | 5                  | 4                             |
| 22       | Y/B                           | 3                                       | DMF              | 0.3                          | 0.06              | 0.09              | 0.67        | 6                  | 4                             |
| 23       | Y/B                           | 5                                       | DMF              | 0.3                          | 0.06              | 0.08              | 0.75        | 5                  | 4                             |
| 24       | Y/B                           | 1                                       | 圧延銅箔＋<br>過マンガン酸塩 | 0.8                          | 0.14              | 0.22              | 0.64        | 6                  | 4                             |
| 25       | Y/B                           | 3                                       | 圧延銅箔＋<br>過マンガン酸塩 | 1.5                          | 0.18              | 0.29              | 0.62        | 8                  | 5                             |
| 26       | Y/B                           | 5                                       | 圧延銅箔＋<br>過マンガン酸塩 | 1.6                          | 0.19              | 0.29              | 0.66        | 8                  | 5                             |
| 比較例<br>4 | Y/B                           |   | 無し               | 0.1                          | 0.02              | 0.03              | 0.67        | <1                 | <1                            |
| 比較例<br>5 | エポキシ<br>樹脂                    | —                                       | 過マンガン酸塩          | 0.8                          | 0.06              | 0.16              | 0.38        | 3                  | <1                            |

表4より、適切な熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムの厚みは処理の種類により異なり、良好な接着性発現の為には、表面処理により形成される熱

可塑性ポリイミド樹脂の粗化表面の表面粗度  $R_z$  よりも熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムの厚みが厚いことが好ましく、より好ましくは2倍以上であることが判った。また、本発明の熱可塑性ポリイミド樹脂は同程度の表面粗さを有するエポキシ樹脂と比較して、高い接着強度を有することが判った。

(実施例 27～38)

ポリイミドフィルム作製法Cで製造した厚み  $7.5\mu\text{m}$ 、 $12.5\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ の非熱可塑性ポリイミドフィルムCの両面に作製法Yで製造したポリアミド酸溶液を塗布する方法で、厚さの異なる熱可塑性ポリイミド層を形成した積層体を作製した。その熱可塑性ポリイミド層に実施例1～9記載の銅箔を用いる表面処理を行い、熱膨張係数を測定した。続いて実施例1～9と同様の方法で無電解めっき、電解めっき法により厚さ  $18\mu\text{m}$ の銅層を形成し、その常温での接着強度、プレッシャークッカー試験後の接着強度を測定した。その結果を表5に示す。なお熱膨張率は非熱可塑性フィルムCの熱膨張率が今回の実験では  $12\text{ppm}/^\circ\text{C}$  であり、熱可塑性層を形成後の熱膨張係数を測定し、その値が  $20\text{ppm}/^\circ\text{C}$  以下の場合を◎、 $25\text{ppm}/^\circ\text{C}$  以下の場合を○、 $30\text{ppm}/^\circ\text{C}$  以下の場合を△、 $30\text{ppm}/^\circ\text{C}$  以上の場合を×と評価した。

表 5

| 実施例 | 非熱可塑性<br>ポリイミド<br>フィルムC<br>の厚さ<br>( $\mu\text{m}$ ) | 熱可塑性<br>ポリイミド<br>Y層の<br>各面厚さ<br>( $\mu\text{m}$ ) | 表面<br>粗さ<br>Rz<br>( $\mu\text{m}$ ) | Ra1<br>( $\mu\text{m}$ ) | Ra2<br>( $\mu\text{m}$ ) | Ra1<br>/<br>Ra2 | 接着<br>強度<br>(N/cm) | PCT<br>試験後<br>の<br>接着度<br>(N/cm) | 熱膨張<br>係数 |
|-----|---|---|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------|--------------------|----------------------------------|-----------|
| 27  | 7.5   | 1   | 0.7                                 | 0.12                     | 0.18                     | 0.67            | 5                  | 4                                | ◎         |
| 28  | 7.5   | 3   | 1.1                                 | 0.15                     | 0.24                     | 0.63            | 8                  | 6                                | △         |
| 29  | 7.5   | 5   | 1.2                                 | 0.17                     | 0.25                     | 0.68            | 9                  | 6                                | ×         |
| 30  | 12.5  | 1   | 0.6                                 | 0.12                     | 0.17                     | 0.71            | 6                  | 4                                | ◎         |
| 31  | 12.5  | 3   | 1.2                                 | 0.17                     | 0.26                     | 0.65            | 8                  | 5                                | ○         |
| 32  | 12.5  | 5   | 1.2                                 | 0.17                     | 0.27                     | 0.63            | 8                  | 6                                | △         |
| 33  | 25  | 1   | 0.6                                 | 0.12                     | 0.18                     | 0.67            | 6                  | 4                                | ◎         |
| 34  | 25  | 3   | 1.1                                 | 0.15                     | 0.25                     | 0.60            | 8                  | 5                                | ◎         |
| 35  | 25  | 5   | 1.3                                 | 0.17                     | 0.26                     | 0.65            | 9                  | 6                                | ○         |
| 36  | 50  | 1   | 0.6                                 | 0.12                     | 0.17                     | 0.71            | 6                  | 4                                | ◎         |
| 37  | 50  | 3   | 1.2                                 | 0.16                     | 0.24                     | 0.67            | 9                  | 5                                | ◎         |
| 38  | 50  | 5   | 1.2                                 | 0.17                     | 0.25                     | 0.68            | 9                  | 6                                | ◎         |

この結果から、非熱可塑性ポリイミドフィルムの優れた特性を発現させる、具体的には低熱膨張性を発現させる為には両面に形成した熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムの各面の厚みの合計は非熱可塑性ポリイミドフィルムの厚みより薄いことが好ましく、さらには1/2以下がより好ましく、特に好ましくは1/5以下であることが判った。この結果と実施例1～9において判った表面処理に応じた適切な熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムの厚みを併せて適切な厚み構成を決定することが重要である。

(実施例39)

Y/B/Y (Yは3  $\mu\text{m}$ 、Bは25  $\mu\text{m}$ ) の構成を有する積層体を実施例1～9と同様の方法で両面に圧延銅箔をラミネートし、続いて両面の銅

箔を完全に除去し、表面処理を施した熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムを有する積層体を得た。この積層体を用いて以下の方法で回路を形成した。まず、UV-YAGレーザーを用いて内径 $30\mu\text{m}$ の積層体を貫通するビアホールを形成し、実施例1～9と同一条件の過マンガン酸デスミヤ処理によりビアホールのスミア除去と熱可塑性ポリイミド樹脂表面の表面処理を同時に行った。次に、無電解めっきを行い熱可塑性ポリイミド樹脂表面、およびビアホール内部に銅めっき層を形成した。次に、液状感光性めっきレジスト（日本合成ゴム（株）社製、THB320P）をコーティングし、次いで高圧水銀灯を用いてマスク露光を行い、 $L/S$ が $15\mu\text{m}/15\mu\text{m}$ のレジストパターンを形成した。続いて、電解銅めっきを行って、無電解銅めっき皮膜が露出する部分の表面に、銅回路を形成した。電解銅めっきは10%硫酸中で30秒間予備洗浄し、次に室温中で40分間めっきを行なった。電流密度は $2\text{A}/\text{dm}^2$ である。電解銅膜の厚さは $10\mu\text{m}$ とした。次にアルカリ型の剥離液を用いてめっきレジストを剥離し、硫酸/過酸化水素系エッチャントで無電解銅めっき層を除去しプリント配線板を得た。

得られたプリント配線板は設計値通りの $L/S$ を有していた。また、回路パターンは $8\text{N}/\text{cm}$ の強さで強固に接着していた。

#### （実施例40）

まず、 $X/A/Cu$ （ $X$ は $1\mu\text{m}$ 、 $A$ は $25\mu\text{m}$ 、銅箔は $15\mu\text{m}$ ）の構成の積層体を準備した。この段階では $X$ 層、即ち熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムは表面処理は実施されていない。この積層体を用いて以下の方法で回路を形成した。

熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム側からUVレーザーを用い、熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムと非熱可塑性ポリイミドフィルムを貫通し、銅箔に至るビアホールを形成した。続いて、実施例1～9と同一条件の過マン

ガン酸デスミヤ処理によりビアホールのスミア除去と熱可塑性ポリイミド樹脂表面の表面処理を同時に行った。次に無電解銅めっき、電解銅めっきを行った。次に両面の銅層上にドライフィルムレジスト（旭化成ドライレジストAQ）を貼り付け、露光、現像を行い、通常のスブトラクティブ法で熱可塑性ポリイミド樹脂表面側は $L/S = 25\mu m / 25\mu m$ の回路を、銅箔側は $100 / 100\mu m$ の回路を形成した。エッチング液には塩化第二鉄水溶液を用いた。

得られたプリント配線板は設計値通りの $L/S$ を有しており、また、回路パターンは $7N/cm$ の強度で強固に接着していた。

（実施例41）

$X/B/X$ （ $X$ は $3\mu m$ 、 $B$ は $25\mu m$ ）の構成を有する積層体を実施例1～9と同様の方法で両面に圧延銅箔を積層し、続いて銅箔を完全に除去し、両面に表面処理を施した熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムを有する積層体を得た。この積層体を用いて以下の方法で回路を形成した。まず、UV-YAGレーザーを用いて内径 $30\mu m$ の積層体を貫通するビアホールを形成した。次に、無電解めっきを行い熱可塑性ポリイミド樹脂表面、およびビアホール内部に銅めっき層を形成した。続いて、電解銅めっきを行って $10\mu m$ の厚さの銅めっき層を形成した。電解銅めっきは10%硫酸中で30秒間予備洗浄し、次に室温中で40分間めっきを行った。電流密度は $2A/dm^2$ である。

次に、液状感光性めっきレジスト（日本合成ゴム（株）社製、THB320P）をコーティングし、次いで高圧水銀灯を用いてマスク露光を行い、 $L/S$ が $20\mu m / 20\mu m$ のレジストパターンを形成した。こうして作製したパターンをもちいて通常のスブトラクティブ法（薬品名：塩化第二鉄）により回路を形成した。

得られたプリント配線板は設計値通りの $L/S$ を有していた。また、回



路パターンは $8\text{ N/cm}$ の強度で強固に接着していた。

(実施例 4 2)

ポリイミドフィルム作製法 C で製造した厚み  $12.5\text{ }\mu\text{m}$  の非熱可塑性ポリイミドフィルム C の片面に作製法 Y で製造したポリアミド酸溶液を塗布する方法で積層体の作製を行った。熱可塑性ポリイミドフィルムの厚さは  $3\text{ }\mu\text{m}$  である。次に実施例 1 ～ 9 と同様の方法で積層体の片面に圧延銅箔を積層した。次に非熱可塑性ポリイミドフィルム側に接着層 ( $12\text{ }\mu\text{m}$ ) を塗布し「銅箔層／熱可塑性ポリイミド樹脂フィルム／ポリイミドフィルム／接着層」なる構成の積層体を得た。この積層体をガラスエポキシ銅張積層板から作製した内層回路板上に積層硬化させた。積層法はすでに述べた通りである。

次に、銅箔を塩化第二鉄系エッチャントで溶解除去し、熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムに表面凹凸を形成された表面処理を施した。UV-YAG レーザーを用いて内径  $30\text{ }\mu\text{m}$  の内層回路に至るビアホールを形成し、実施例 1 ～ 9 と同一条件の過マンガン酸デスミヤ処理によりビアホールのスミア除去と熱可塑性ポリイミド樹脂表面の表面処理を同時に行った。次に、無電解めっき法で熱可塑性ポリイミド樹脂表面、およびビアホール内部に無電解銅めっき層を形成した。

次に、液状感光性めっきレジスト (日本合成ゴム (株) 社製、THB 320P) をコーティングし、次いで高圧水銀灯を用いてマスク露光を行い、L/S が  $15\text{ }\mu\text{m}/15\text{ }\mu\text{m}$  のレジストパターンを形成した。続いて、電解銅めっきを行って、無電解銅めっき皮膜が露出する部分の表面に、銅回路を形成した。電解銅めっきは  $10\%$  硫酸中で  $30$  秒間予備洗浄し、次に室温中で  $40$  分間めっきを行なった。電流密度は  $2\text{ A/dm}^2$  である。電解銅膜の厚さは  $10\text{ }\mu\text{m}$  とした。次にアルカリ型の剥離液を用いてめっきレジストを剥離し、硫酸／過酸化水素系エッチャントで無電解銅めっき層

を除去しプリント配線板を得た。

得られたプリント配線板は設計値通りのL/Sを有しており、また、回路パターンは8 N/cmの強さで強固に接着していた。

#### (実施例43)

ポリイミドフィルム作製法Cで製造した厚み12.5  $\mu\text{m}$ の非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面に作製法Yで製造したポリアミド酸溶液を塗布する方法で積層体の作製を行った。熱可塑性ポリイミドフィルムの厚さは1  $\mu\text{m}$ である。次に非熱可塑性ポリイミドフィルム側に接着層(12  $\mu\text{m}$ )を塗布し「熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムY/ポリイミドフィルムC/接着層」なる構成の積層体を得た。次にこの積層体をガラスエポキシ銅張積層板から作製した内層回路板上に積層硬化させた。

次に、UV-YAGレーザーを用いて内径30  $\mu\text{m}$ の内層回路に至るビアホールを形成し、実施例1～9と同一条件の過マンガン酸デスミヤ処理によりビアホールのスミア除去と熱可塑性ポリイミド樹脂表面の表面処理を同時に行った。次に、無電解めっきを行い熱可塑性ポリイミド樹脂表面、およびビアホール内部に無電解銅めっき層を形成した。次に、液状感光性めっきレジスト(日本合成ゴム(株)社製、THB320P)をコーティングし、次いで高圧水銀灯を用いてマスク露光を行い、L/Sが10  $\mu\text{m}$ /10  $\mu\text{m}$ のレジストパターンを形成した。続いて、電解銅めっきを行って、無電解銅めっき皮膜が露出する部分の表面に、銅回路を形成した。電解銅めっきは10%硫酸中で30秒間予備洗浄し、次に室温中で40分間めっきを行なった。電流密度は2 A/dm<sup>2</sup>である。電解銅膜の厚さは10  $\mu\text{m}$ とした。次にアルカリ型の剥離液を用いてめっきレジストを剥離し、硫酸/過酸化水素系エッチャントで無電解銅めっき層を除去しプリント配線板を得た。得られたプリント配線板は設計値通りのL/Sを有しており、また、回路パターンは7 N/cmの強さで強固に接着していた。

(熱可塑性ポリイミド前駆体作製方法T)

窒素雰囲気下で容量2000mlのガラス製フラスコに、N,N-ジメチルホルムアミド(以下、DMFという。)に1当量のビス{4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン(以下BAPS-Mという)を溶解した。溶液を氷水で冷却しつつ攪拌し、1当量の4,4'-((4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)(以下、BPADAという)を溶解、重合し固形分濃度30重量%のポリアミド酸重合体溶液を得た。

(実施例44)

作製方法Tで作製したポリアミド酸重合体溶液を、665Paの減圧下で200℃3時間で減圧加熱し、固形の熱可塑性ポリイミド樹脂を得た。

上記で得た熱可塑性ポリイミド樹脂とノボラック型のエポキシ樹脂(エピコート1032H60:油化シェル社製)、および4,4'-ジアミノジフェニルスルフォン(以下、4,4'-DDSとする)を重量比が90/10/3になるように混合し、ジオキソランに固形分濃度が20重量%になるように溶解してポリイミド樹脂組成物溶液(a)を得た。

また、上記で得た熱可塑性ポリイミド樹脂とノボラック型のエポキシ樹脂(エピコート1032H60:油化シェル社製)、および4,4'-ジアミノジフェニルスルフォン(以下、4,4'-DDSとする)を重量比が50/50/15になるように混合し、ジオキソランに固形分濃度が30重量%になるように溶解してポリイミド樹脂組成物溶液(a2)を得、支持体である125μmのポリエチレンテレフタレートフィルムに、乾燥後の厚みが25μmになるように塗布し、60℃で2分間、170℃で5分間乾燥した。その後、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離して、接着剤シート(x)を得た。

得られたポリイミド樹脂組成物溶液(a)を25μmの非熱可塑性ポリ

イミドフィルムAの片面に、乾燥後の厚みが $4\mu\text{m}$ になるように塗布し、 $60^\circ\text{C}$ で2分間、 $170^\circ\text{C}$ で5分間乾燥して積層体を得た。接着剤シート(x)を、積層体のポリイミドフィルムの面と(x)とが対向するように重ね、2枚の銅箔粗化面(圧延銅箔;株式会社ジャパンエナジー製BHY-22B-T、 $R_z=1.97\mu\text{m}$ )で挟み、真空プレスにより温度 $200^\circ\text{C}$ 、熱板圧力 $1\text{MPa}$ 、プレス時間1時間、真空条件 $1\text{kPa}$ の条件で硬化させた硬化後積層体を得た。積層体の(a)層上の圧延銅箔を塩化第二鉄エッチャントでエッチングした後の(a)層の粗化面に対する無電解めっき銅の接着強度は $8\text{N/cm}$ 、体積抵抗率は $2.0\times 10^{16}\Omega\cdot\text{cm}$ 、比誘電率は3.0、誘電正接は0.011であった。尚、誘電特性評価は関東電子応用株式会社製の空洞共振器摂動法複素誘電率評価装置を用いて $1\sim 10\text{GHz}$ の範囲で評価を行った。また、無電解めっき銅の接着強度は、以下のようにして測定した。まず、圧延銅箔エッチング後に無電解銅めっきを行った。無電解銅めっき層の形成方法は、表1に示した方法と同様の方法であり、この方法で $300\text{nm}$ の厚さの無電解銅めっき層を形成した。続いて、硫酸銅めっき液によって無電解銅めっき層上に電解めっき銅層を形成した。電解銅めっきは10%硫酸中で30秒間予備洗浄し、次に室温中で40分間めっきを行なった。電流密度は $2\text{A/dm}^2$ であり、膜厚は $20\mu\text{m}$ とした。この銅層にマスキングした後エッチングし、 $3\text{mm}$ 幅の導体層を形成した。JIS C6481に従って、導体層と(a)層との接着強度(引き剥がし角度が $180^\circ$ )を測定した。

(2) 銅箔 $9\mu\text{m}$ のガラスエポキシ銅張積層板から内層回路板を作製し、回路面、(x)、作製法Aで得られた非熱可塑性ポリイミドフィルム/(a)層からなる積層体、圧延銅箔(株式会社ジャパンエナジー製BHY-22B-T、 $R_z=1.97\mu\text{m}$ )の粗化面を対向させ、真空プレスにより温度 $200^\circ\text{C}$ 、熱板圧力 $1\text{MPa}$ 、プレス時間1時間、真空条件 $1\text{kPa}$

P a の条件で内層回路板に積層、硬化した。尚、積層体の (a) 層と圧延銅箔とが接するように積層した。

(3) (2) で得られた積層体の全面の銅箔を塩化第二鉄エッチャントでエッチングした。

(4) UV-YAGレーザーにより内層板の電極直上に該電極に至る内径  $30\text{ }\mu\text{m}$  のビアホールを開けた。

(5) 続いて基板全面に無電解銅めっきを行った。無電解めっき層の形成方法は次の通りである。まずアルカリクリーナー液で積層体を洗浄し、次に酸での短時間プレディップを行った。さらに、アルカリ溶液中でパラジウム触媒付加とアルカリによる還元を行なった。次にアルカリ中での化学銅めっきを行なった。めっき温度は室温、めっき時間は10分間であり、この方法で  $300\text{ nm}$  の厚さの無電解銅めっき層を形成した。

(6) 液状感光性めっきレジスト (日本合成ゴム (株) 社製、THB 320P) をコーティングし、 $110^{\circ}\text{C}$  10分間乾燥して  $20\text{ }\mu\text{m}$  厚みのレジスト層を形成した。レジスト層に  $L/S = 15\text{ }\mu\text{m}/15\text{ }\mu\text{m}$  のガラスマスクを密着して超高圧水銀灯の紫外線露光機で1分間露光した後、現像液 (日本合成ゴム (株) 社製、PD523AD) に3分間浸漬して感光した部分を除去し、 $L/S = 15\text{ }\mu\text{m}/15\text{ }\mu\text{m}$  のめっきレジストパターンを形成した。

(7) 続いて、硫酸銅めっき液によって無電解銅めっき皮膜が露出する部分の表面に、厚み  $10\text{ }\mu\text{m}$  の銅製パターンを形成した。電解銅めっきは10%硫酸中で30秒間予備洗浄し、次に室温中で20分間めっきを行なった。電流密度は  $2\text{ A/dm}^2$  であり、膜厚は  $10\text{ }\mu\text{m}$  とした。

(8) アセトンを用いてめっきレジストを剥離した。

(9) 硫酸過酸化水素エッチャントに5分間浸漬し、回路以外の部分の無電解銅めっき層を除去してプリント配線板を得た。

得られたプリント配線板はほぼ設計値通りのL/Sを有し、回路形状は良好であった。また、給電層剥離部分のEPMA分析による残留金属の有無の測定を行なったが残存金属の存在は認められ無かった。また、表面粗化後のポリイミド樹脂組成物層表面のR<sub>z</sub>値=1.0 μm、R<sub>a1</sub>値=0.13 μm、R<sub>a2</sub>=0.23 μm、R<sub>a1</sub>/R<sub>a2</sub>=0.57であり、回路パターンは強固に接着していた。

(実施例45)

作製方法TのBAPS-Mを1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(以下APB)とし、ポリイミド樹脂組成物溶液(b)を得た以外は実施例44と同様の操作を行い、硬化後積層体とプリント配線板を得た。硬化後積層体の無電解めっき銅の接着強度は7 N/cm、体積抵抗率は $1.7 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比誘電率は3.0、誘電正接は0.010であった。また、得られたプリント配線板はほぼ設計値通りのL/Sを有し、回路形状は良好であった。また、給電層剥離部分のEPMA分析による残留金属の有無の測定を行なったが残存金属の存在は認められ無かった。また、表面粗化後のポリイミド樹脂組成物層表面のR<sub>z</sub>値=1.1 μm、R<sub>a1</sub>値=0.15 μm、R<sub>a2</sub>=0.24 μm、R<sub>a1</sub>/R<sub>a2</sub>=0.63であり、回路パターンは強固に接着していた。

(実施例46)

作製方法Tの1当量のBAPS-Mを0.95当量のAPBと0.05当量の3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルとし、ポリイミド樹脂組成物溶液(c)を得た以外は実施例44と同様の操作を行い、硬化後積層体とプリント配線板を得た。硬化後積層体の無電解めっき銅の接着強度は8 N/cm、体積抵抗率は $1.9 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比誘電率は3.1、誘電正接は0.010であった。また、得られたプリント配線板はほぼ設計値通りのL/Sを有し、回路形状は良好であった。また、

給電層剥離部分のE P M A分析による残留金属の有無の測定を行なったが、残存金属の存在は認められ無かった。また、表面粗化後のポリイミド樹脂組成物層表面のR z 値=1. 1  $\mu$ m R a 1 値=0. 1 5  $\mu$ m、R a 2=0. 2 3  $\mu$ m、R a 1 / R a 2=0. 6 5であり、回路パターンは強固に接着していた。

(実施例 4 7)

作製方法Tで、ポリイミド樹脂組成物溶液 (a) をポリイミドフィルムの両面に乾燥後の厚みがそれぞれ4  $\mu$ mになるように塗布した以外は実施例 4 4と同様の操作を行い、硬化後積層体とプリント配線板を得た。硬化後積層体の無電解めっき銅の接着強度は8 N / c m、体積抵抗率は2. 1  $\times 10^{16} \Omega \cdot c m$ 、比誘電率は3. 0、誘電正接は0. 0 1 1であった。また、得られたプリント配線板はほぼ設計値通りのL / Sを有し、回路形状は良好であった。また、給電層剥離部分のE P M A分析による残留金属の有無の測定を行なったが、残存金属の存在は認められ無かった。また、表面粗化後のポリイミド樹脂組成物層表面のR z 値=1. 0  $\mu$ m、R a 1 値=0. 1 3  $\mu$ m、R a 2=0. 2 4  $\mu$ m、R a 1 / R a 2=0. 5 4であり、回路パターンは強固に接着していた。

(実施例 4 8)

作製方法Tで得た、非熱可塑性ポリイミドフィルムA (以下A層という) / (a) 層からなる積層体の(a) 層と反対の面に、ポリイミド樹脂組成物溶液 (a 2) を乾燥後の厚みが2 5  $\mu$ mになるように塗布し、6 0℃で2分間、1 7 0℃で5分間乾燥して(s) 層を形成し、(s) 層 / A層 / (a) 層からなる積層体を得た。

該積層体を2枚の銅箔粗化面 (圧延銅箔 ; 株式会社ジャパンエナジー製 B H Y - 2 2 B - T、R z =1. 9 7  $\mu$ m) で挟み、積層した以外は作製方法Tと同様の操作を行い、硬化後積層体を得た。また、内層回路板の回

路面、(s)層／作製法Aで得られた非熱可塑性ポリイミドフィルム／(a)層からなる積層体、圧延銅箔（株式会社ジャパンエナジー製BH Y-22B-T、 $R_z = 1.97 \mu\text{m}$ ）の粗化面を対向させて積層した以外は実施例44(2)と同様の操作を行い、プリント配線板を得た。硬化後積層体の無電解めっき銅の接着強度は $8 \text{ N/cm}$ 、体積抵抗率は $2.0 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比誘電率は3.0、誘電正接は0.011であった。また、得られたプリント配線板はほぼ設計値通りのL/Sを有し、回路形状は良好であった。また、給電層剥離部分のEPMA分析による残留金属の有無の測定を行なったが残存金属の存在は認められなかった。また、表面粗化後のポリイミド樹脂組成物層表面の $R_z$ 値 $= 1.0 \mu\text{m}$ 、 $R_{a1}$ 値 $= 0.14 \mu\text{m}$ 、 $R_{a2} = 0.23 \mu\text{m}$ 、 $R_{a1}/R_{a2} = 0.61$ であり、回路パターンは強固に接着していた。

(実施例49)

作製方法Tで、ノボラック型のエポキシ樹脂（エピコート1032H60：油化シェル社製）、および4,4'-ジアミノジフェニルスルフォン（以下、4,4'-DDSとする）を重量比が90/10/3になるように混合したところを、シアン酸エステル PRIMASET BADCY（商品名、ロンザ社製）のオリゴマー BA200（商品名、ロンザ社製）、および亜鉛（II）アセチルアセトナートを重量比が90/10/0.004になるように混合し、ポリイミド樹脂組成物溶液（d）を得た以外は実施例44と同様の操作を行い、硬化後積層体とプリント配線板を得た。硬化後積層体の無電解めっき銅の接着強度は $7 \text{ N/cm}$ 、体積抵抗率は $2.0 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比誘電率は2.9、誘電正接は0.009であった。また得られたプリント配線板はほぼ設計値通りのL/Sを有し、回路形状は良好であった。また、給電層剥離部分のEPMA分析による残留金属の有無の測定を行なったが残存金属の存在は認められなかった。また、表面



粗化後のポリイミド樹脂組成物層表面の $R_z$ 値 $=0.9\mu\text{m}$ 、 $R_{a1}$ 値 $=0.12\mu\text{m}$ 、 $R_{a2}=0.21\mu\text{m}$ 、 $R_{a1}/R_{a2}=0.57$ であり、回路パターンは強固に接着していた。

(実施例50)

作製方法Tで、ポリイミド樹脂組成物溶液(a)を $25\mu\text{m}$ の作製法Aで得られた非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面に乾燥後の厚みが $4\mu\text{m}$ になるように塗布したところを、ポリイミド樹脂組成物溶液(a)を $12.5\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムA層の片面に乾燥後の厚みが $1\mu\text{m}$ になるように塗布した以外は実施例44と同様の操作を行い、硬化後積層体とプリント配線板を得た。硬化後積層体の無電解めっき銅の接着強度は $7\text{N}/\text{cm}$ 、体積抵抗率は $1.8 \times 10^{16}\Omega \cdot \text{cm}$ 、比誘電率は3.0、誘電正接は0.011であった。また、得られたプリント配線板はほぼ設計値通りのL/Sを有し、回路形状は良好であった。また、給電層剥離部分のEPMA分析による残留金属の有無の測定を行なったが残存金属の存在は認められなかった。また、表面粗化後のポリイミド樹脂組成物層表面の $R_z$ 値 $=1.0\mu\text{m}$ 、 $R_{a1}$ 値 $=0.13\mu\text{m}$ 、 $R_{a2}=0.23\mu\text{m}$ 、 $R_{a1}/R_{a2}=0.57$ であり、回路パターンは強固に接着していた。

(実施例51)

$25\mu\text{m}$ の接着剤シート(x)を、 $25\mu\text{m}$ のビルドアップ基板用エポキシ樹脂シート(y)とした以外は実施例44と同様の操作を行い、硬化後積層体とプリント配線板を得た。硬化後積層体の無電解めっき銅の接着強度は $8\text{N}/\text{cm}$ 、体積抵抗率は $1.5 \times 10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 、比誘電率は3.2、誘電正接は0.014であった。また、得られたプリント配線板はほぼ設計値通りのL/Sを有し、回路形状は良好であった。また、給電層剥離部分のEPMA分析による残留金属の有無の測定を行なったが残存金属の存在は認められなかった。また、表面粗化後のポリイミド樹脂組成

物層表面の $R_z$ 値 $=1.0\mu\text{m}$ 、 $R_{a1}$ 値 $=0.14\mu\text{m}$ 、 $R_{a2}=0.24\mu\text{m}$ 、 $R_{a1}/R_{a2}=0.58$ であり、回路パターンは強固に接着していた。

(比較例6)

銅箔 $9\mu\text{m}$ のガラスエポキシ銅張積層板から内層回路板を作製し、次に $50\mu\text{m}$ のビルドアップ基板用エポキシ樹脂シート(y)をラミネートし、 $170^\circ\text{C}$ で30分間硬化した。次いで、上記絶縁基板を、過マンガン酸カリウム溶液に10分浸漬して、樹脂層の表面を粗面化して、無電解めっきの密着性を向上させる処理を行った。次いで、実施例44(4)以降と同様の手順で、硬化後積層体およびプリント配線板を得た。硬化後積層体の無電解めっき銅の接着強度は $7\text{N}/\text{cm}$ 、体積抵抗率は $4.0\times 10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 、比誘電率は3.5、誘電正接は0.040であった。また、表面粗化後のポリイミド樹脂組成物層表面の $R_z$ 値 $=3.5\mu\text{m}$ 、 $R_{a1}$ 値 $=0.19\mu\text{m}$ 、 $R_{a2}=0.58\mu\text{m}$ 、 $R_{a1}/R_{a2}=0.33$ であり、回路パターンは強固に接着していたが、得られた多層プリント配線板は樹脂表面の凹凸が大きい為に、回路幅が安定しなかった。また、給電層剥離部分のEPMA分析による残留金属の有無の測定を行なったところ、銅の存在が認められた。

(比較例7)

銅箔 $9\mu\text{m}$ のガラスエポキシ銅張積層板から内層回路板を作製し、次に $45\mu\text{m}$ のビルドアップ基板用エポキシ樹脂シート(z)をラミネートし、 $160^\circ\text{C}$ で60分間硬化した。次いで、上記絶縁基板を、過マンガン酸カリウム溶液に2分浸漬して、樹脂層の表面を粗面化して、無電解めっきの密着性を向上させる処理を行った。次いで、実施例44(4)以降と同様の手順で、硬化後積層体およびプリント配線板を得た。硬化後積層体の無電解めっき銅の接着強度は $2\text{N}/\text{cm}$ 、体積抵抗率は $5.0\times 10^{13}$

$\Omega \cdot \text{cm}$ 、比誘電率は3.7、誘電正接は0.042であった。また、得られたプリント配線板はほぼ設計値通りのL/Sを有し、回路形状は良好であったが、給電層剥離部分のEPMA分析による残留金属の有無の測定を行なったところ、残存金属の存在は認められ無かったが、得られたプリント配線板の回路パターンは容易に剥がれた。表面粗化後のポリイミド樹脂組成物層表面の $R_z$ 値 $=1.2 \mu\text{m}$ 、 $R_{a1}$ 値 $=0.04 \mu\text{m}$ 、 $R_{a2}=0.18 \mu\text{m}$ 、 $R_{a1}/R_{a2}=0.22$ であった。

(参考例1)

ポリイミド樹脂組成物溶液(a)を、支持体である $125 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥後の厚みが $50 \mu\text{m}$ になるように塗布し、 $80^\circ\text{C}$ で2分間、 $120^\circ\text{C}$ で2分間、 $170^\circ\text{C}$ で2分間乾燥してポリイミド樹脂シートを得た。該シートから支持体を剥離した単層シートを、2枚の銅箔粗化面(圧延銅箔; 株式会社ジャパンエナジー製BHY-22B-T、 $R_z=1.97 \mu\text{m}$ )で挟み、真空プレスにより温度 $200^\circ\text{C}$ 、熱板圧力 $3 \text{MPa}$ 、プレス時間1時間、真空条件 $1 \text{kPa}$ の条件で硬化させた硬化後積層体を得た。圧延銅箔エッチング後の(a)層の粗化面に対する無電解めっき銅の接着強度は $8 \text{N/cm}$ 、体積抵抗率は $1.7 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比誘電率は3.1、誘電正接は0.012であった。次いで、回路面、該単層シート、圧延銅箔(株式会社ジャパンエナジー製BHY-22B-T、 $R_z=1.97 \mu\text{m}$ )の粗化面を対向させ、真空プレスにより温度 $200^\circ\text{C}$ 、熱板圧力 $3 \text{MPa}$ 、プレス時間1時間、真空条件 $1 \text{kPa}$ の条件で内層配線板に積層、硬化した以外は実施例44(2)と同様の操作を行い、プリント配線板を得た。得られたプリント配線板はほぼ設計値通りのL/Sを有し、回路形状は良好であった。また、給電層剥離部分のEPMA分析による残留金属の有無の測定を行なったが残存金属の存在は認められ無かった。また、表面粗化後のポリイミド樹脂組成物層表

面のR<sub>z</sub>値=1.0 μm、R<sub>a1</sub>値=0.14 μm、R<sub>a2</sub>=0.24 μm、R<sub>a1</sub>/R<sub>a2</sub>=0.58であり、回路パターンは強固に接着していた。

表 6

| 実施例  | ポリイミド樹脂組成物溶液 | 高分子フィルム | 接着剤 | 作製した積層体構成   | 硬化後積層体構成        | 硬化後積層体厚み構成            |
|------|--------------|---------|-----|-------------|-----------------|-----------------------|
| 44   | (a)          | A       | (x) | (a)層/A      | (a)層/A/(x)      | 4 μm/25 μm/25 μm      |
| 45   | (b)          | A       | (x) | (b)層/A      | (b)層/A/(x)      | 4 μm/25 μm/25 μm      |
| 46   | (c)          | A       | (x) | (c)層/A      | (c)層/A/(x)      | 4 μm/25 μm/25 μm      |
| 47   | (a)          | A       | (x) | (a)層/A/(a)層 | (a)層/A/(a)層/(x) | 4 μm/25 μm/4 μm/25 μm |
| 48   | (a)          | A       | ・   | (a)層/A/(s)層 | (a)層/A/(s)層     | 4 μm/25 μm/25 μm      |
| 49   | (d)          | A       | (x) | (d)層/A      | (d)層/A/(x)      | 4 μm/25 μm/25 μm      |
| 50   | (a)          | A       | (x) | (a)層/A      | (a)層/A/(x)      | 1 μm/12.5 μm/25 μm    |
| 51   | (a)          | A       | (y) | (a)層/A      | (a)層/A/(y)      | 4 μm/25 μm/25 μm      |
| 比較例6 | ・            | ・       | (y) | ・           | (y)             | 50 μm                 |
| 比較例7 | ・            | ・       | (z) | ・           | (z)             | 45 μm                 |
| 参考例1 | (a)          | ・       | ・   | ・           | (a)             | 50 μm                 |

表 7

| 実施例      | 硬化後積層体                           |              |                                       | プリント配線板                       |                |                 |          |
|----------|----------------------------------|--------------|---------------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|----------|
|          | 無電解<br>めっき鋼との<br>ピール強度<br>(N/cm) | 誘電率/<br>誘電正接 | 体積抵抗率<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 表面<br>粗度<br>( $\mu\text{m}$ ) | 回路<br>との<br>密着 | 残留<br>金属<br>の有無 | 回路<br>形状 |
| 4 4      | 8                                | 3.0/0.011    | $2.0 \times 10^{16}$                  | 1.0                           | 良好             | 無               | 良好       |
| 4 5      | 7                                | 3.0/0.010    | $1.7 \times 10^{16}$                  | 1.1                           | 良好             | 無               | 良好       |
| 4 6      | 8                                | 3.1/0.010    | $1.9 \times 10^{16}$                  | 1.1                           | 良好             | 無               | 良好       |
| 4 7      | 8                                | 3.0/0.011    | $2.1 \times 10^{16}$                  | 1.0                           | 良好             | 無               | 良好       |
| 4 8      | 8                                | 3.0/0.011    | $2.0 \times 10^{16}$                  | 1.0                           | 良好             | 無               | 良好       |
| 4 9      | 7                                | 2.9/0.009    | $2.0 \times 10^{16}$                  | 0.9                           | 良好             | 無               | 良好       |
| 5 0      | 7                                | 3.0/0.011    | $1.8 \times 10^{16}$                  | 1.0                           | 良好             | 無               | 良好       |
| 5 1      | 8                                | 3.2/0.014    | $1.5 \times 10^{15}$                  | 1.0                           | 良好             | 無               | 良好       |
| 比較例<br>6 | 7                                | 3.5/0.040    | $4.0 \times 10^{13}$                  | 3.5                           | 良好             | 有               | 不良       |
| 比較例<br>7 | 2                                | 3.7/0.042    | $5.0 \times 10^{13}$                  | 1.2                           | 不良             | 無               | 不良       |
| 参考例<br>1 | 8                                | 3.1/0.012    | $1.7 \times 10^{16}$                  | 1.0                           | 良好             | 無               | 良好       |

(実施例 5 2)

銅箔 BHY-22B-T ( $18 \mu\text{m}$ 、ジャパンエナジー社製)の粗化面 ( $Ra2 = 0.28 \mu\text{m}$ ) を  $25 \mu\text{m}$  のポリイミドフィルム C と熱可塑性ポリイミド樹脂層 Z からなる積層体の熱可塑性ポリイミド層に重ね合わせ、温度  $310^\circ\text{C}$ 、線圧  $20 \text{ kgf/cm}$ 、線速  $1.5 \text{ m/min}$  の条件で熱ロールラミネートした。ラミネートした銅箔を塩酸/塩化第二鉄系エッチャントで完全に除去し、銅箔により粗化された樹脂表面を得た。次に、粗化された樹脂表面を過マンガン酸塩を用いた表面処理剤（デスミア液という。）で表 2 に示した条件中、膨潤、マイクロエッチ、中和のそれ

それぞれの処理時間を2分から5分に変更した以外は、同様の条件で処理し、表面が粗化された熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムを有する本発明の積層体を得た。得られた表面形状を観察しその結果を表7に示した。

続いて、粗化された表面に無電解銅めっきおよび電解銅めっきを行い厚さ $18\mu\text{m}$ の銅層を形成し、その常温での接着強度を測定した。その結果を表3に示した。

さらに形成した銅めっき層上にレジストパターンを形成し、露出しためっき銅を塩酸／塩化第二鉄系エッチャントで除去することにより $L/S = 10\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ の配線を形成した。形成した配線を光学顕微鏡で観察し回路形成を確認し、配線間の銅のエッチング残りの有無についても確認した。その結果を表3に示した。

#### (熱可塑性ポリイミド積層体の製造方法S)

1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンと3, 3'-ジヒドロキシベンジジンをもル比4:1でDMFに溶解し、攪拌しながら4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)を酸二無水物とジアミンが等モルになるように添加、約1時間攪拌し、固形分濃度20wt%ポリアミド酸のDMF溶液を得た。

上記製造法Aにより得られた非熱可塑性ポリイミドフィルムAをコアフィルムとして用い、その片面に上記製造法で作製した熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のDMF溶液をグラビアコーターを用いて塗布した。

塗布後、加熱処理により溶媒乾燥、あるいはポリアミド酸のイミド化を行い、最終加熱温度 $390^{\circ}\text{C}$ で非熱可塑性ポリイミド層と熱可塑性ポリイミド層からなる積層ポリイミドフィルムを作製した。尚、熱可塑性ポリイミド層の厚みは、乾燥イミド化後に $4\mu\text{m}$ となるように塗布量を調整した。この熱可塑性ポリイミド樹脂の単体のシートについて測定したガラス転移

温度は、180℃であった。

(実施例53)

上記製造方法Sで作製した積層体の熱可塑性ポリイミド層の表面を、デスミア液で処理し、表面が粗化された熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムを有する本発明の積層体を得た。尚、デスミア液の処理条件は、各工程における処理時間を5分とした以外は実施例1と同様な方法で行った。

続いて、実施例52と同様の方法で、表面の解析、めっき銅層の形成、微細配線の形成を行い、回路形成性、接着性および金属のエッチング残りについて評価した。

(実施例54)

銅箔 F2-WS (12  $\mu\text{m}$ 、古河電工社製) の粗化面 ( $Ra2 = 0.59 \mu\text{m}$ ) を上記製造方法で作製した積層体の熱可塑性ポリイミド層に重ね合わせ、温度310℃、線圧20 kgf/cm、線速1.5 m/min の条件で熱ロールラミネートした。ラミネートした銅箔を塩酸/塩化第二鉄系エッチャントで完全に除去し、銅箔により粗化された樹脂表面を得た。得られた表面形状を観察しその結果を表3に示した。続いて、実施例52と同様の方法で、表面の解析、めっき銅層の形成、微細配線の形成を行い、回路形成性、接着性および金属のエッチング残りについて評価した。

(実施例55)

銅箔をTQ-VLP (9  $\mu\text{m}$ 、三井金属社製) の粗化面 ( $Ra2 = 0.28 \mu\text{m}$ ) を使用した以外は、実施例52と同様の方法で、表面の処理、表面の解析、めっき銅層の形成、微細配線の形成を行い、回路形成性、接着性および金属のエッチング残りについて評価した。

(実施例56)

上記製造方法で作製した積層体の熱可塑性ポリイミド層の表面を、エンボスロール (ステンレス製、 $Ra2 = 0.72 \mu\text{m}$ 、バックアップロー

ル：硬度SHEER D-78)を使用して、温度220℃、線圧100 kgf/cm、線速2m/minでエンボス加工を行った。得られた粗化表面をデスミア液で処理し、表面が粗化された熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムを有する本発明の積層体を得た。尚、デスミア液の処理条件は、各工程における処理時間を5分とした以外は実施例52と同様な方法で行った。

続いて、実施例52と同様な方法で、表面の解析、めっき銅層の形成、微細配線の形成を行い、回路形成性、接着性および金属のエッチング残りについて評価した。

(実施例57)

上記製造方法で作製した積層体の熱可塑性ポリイミド層の表面を、研磨加工（圧力電流値 1.50～1.75 A、パフ：Ra2=17 μm）を行った。得られた粗化表面をデスミア液で処理し、表面が粗化された熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムを有する本発明の積層体を得た。尚、デスミア液の処理条件は、実施例52と同様な方法で行った。

続いて、実施例52と同様な方法で、表面の解析、めっき銅層の形成、微細配線の形成を行い、回路形成性、接着性および金属のエッチング残りについて評価した。結果を表8に示す。

表 8

| 実施例 | Ra1<br>(μm) | Ra2<br>(μm) | Ra1/<br>Ra2 | 回路形成性 |    | 接着強度<br>(N/cm) |
|-----|-------------|-------------|-------------|-------|----|----------------|
|     |             |             |             | 金属    | 回路 |                |
| 52  | 0.14        | 0.23        | 0.61        | なし    | ○  | 12             |
| 53  | 0.06        | 0.07        | 0.85        | なし    | ○  | 8              |
| 54  | 0.27        | 0.39        | 0.69        | なし    | ○  | 11             |
| 55  | 0.19        | 0.29        | 0.66        | なし    | ○  | 9              |
| 56  | 0.11        | 0.20        | 0.55        | なし    | ○  | 8              |
| 57  | 0.71        | 1.20        | 0.59        | なし    | ○  | 12             |



回路：○ 配線のエッジ間が何れの場所でも  $9\ \mu\text{m}$ 以上  $11\ \mu\text{m}$ 以下であった。

× エッジ間が  $9\ \mu\text{m}$ 以上  $11\ \mu\text{m}$ 以下の範囲外になる部分がある。

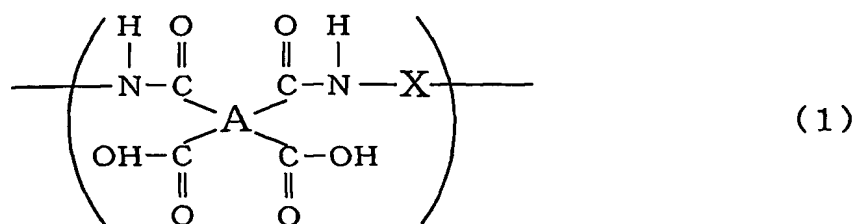
金属：× 銅のシグナルが観測された。

#### 産業上の利用可能性

本発明の熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムおよび積層体は、 $L/S$ の小さい、例えば、 $L/S$ が  $30\ \mu\text{m}/30\ \mu\text{m}$ 以下の微細配線を形成することが可能で、接着性にも優れ、さらに耐熱性に優れるフレキシブルプリント配線板（FPC）やビルドアップ回路基板等の回路基板の製造に好適に用いることができる。また、本発明のプリント配線板の製造方法においては、比較的低圧の積層加工条件でも、本発明に係る樹脂組成物表面に微細回路パターンを良好に形成でき、かつ高い接着強度を有しているプリント配線板を提供できる。

## 請求の範囲

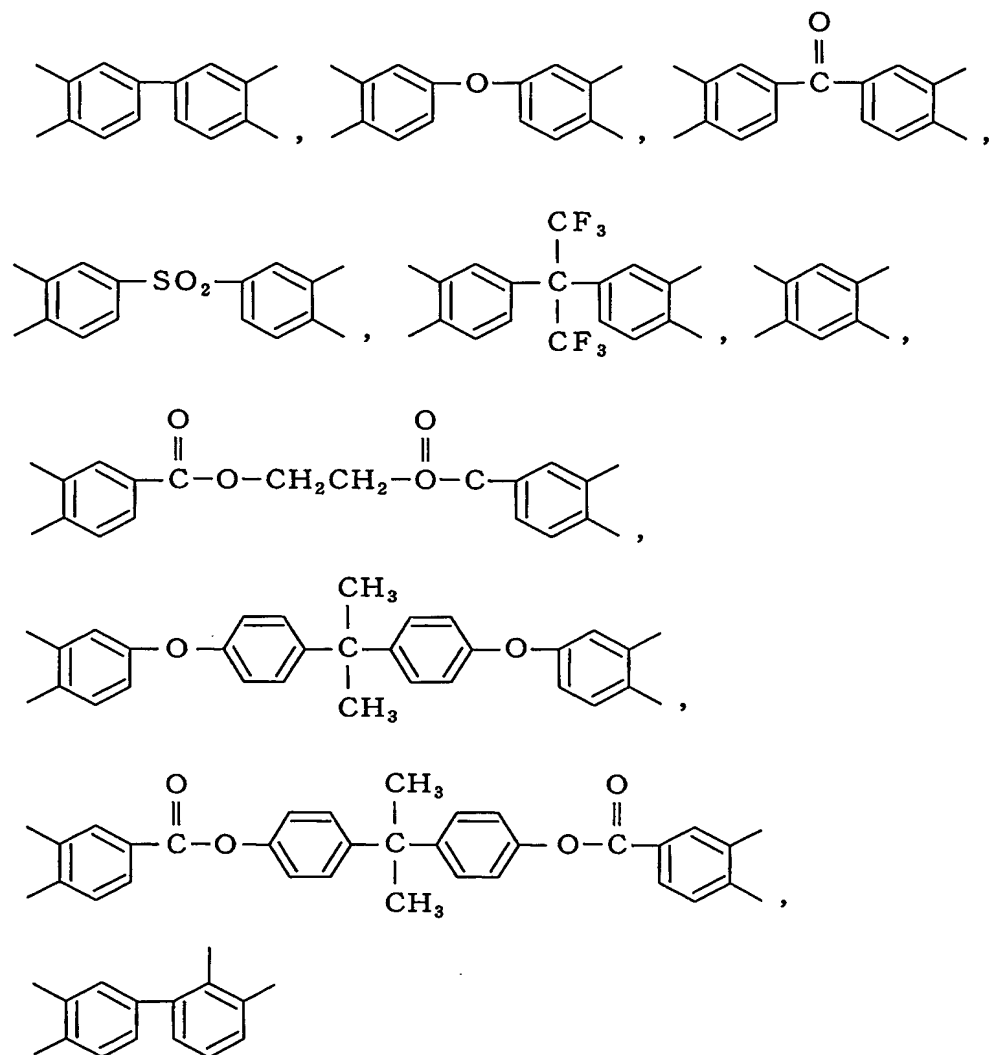
1. 表面に無電解めっき皮膜を形成した場合 5 N/cm 以上の接着強度を有するように表面処理した熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料。
2. 前記表面処理が、熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムの表面に凹凸を形成する表面処理である請求の範囲第 1 項記載の熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料。
3. 前記表面処理が、熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムの表層を一部除去する表面処理である請求の範囲第 1 項記載の熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料。
4. 前記表面処理が、熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムの表面に凹凸を形成する表面処理、および熱可塑性ポリイミド樹脂フィルムの表層を一部除去する表面処理を併用する処理である請求の範囲第 1 項記載の熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料。
5. 前記表面処理を施した熱可塑性ポリイミド表面の十点平均表面粗さ  $R_z$  が  $3 \mu\text{m}$  以下である請求の範囲第 1 項記載の熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料。
6. 前記熱可塑性ポリイミド樹脂が下記一般式 (1)



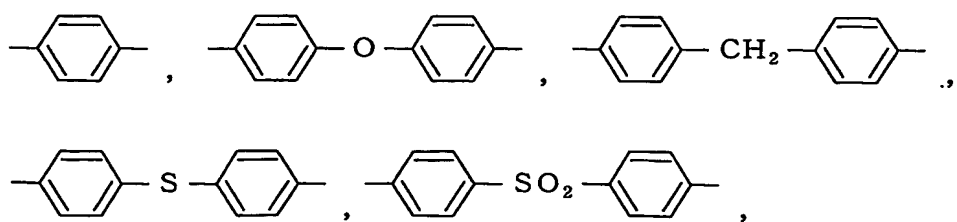
(式中、Aは下記式群(2)から選択される一種以上の4価の有機基であり、Xは下記式群(3)から選択される2価の有機基を示す)で表されるポリアミド酸を脱水閉環して得られる熱可塑性ポリイミドである請

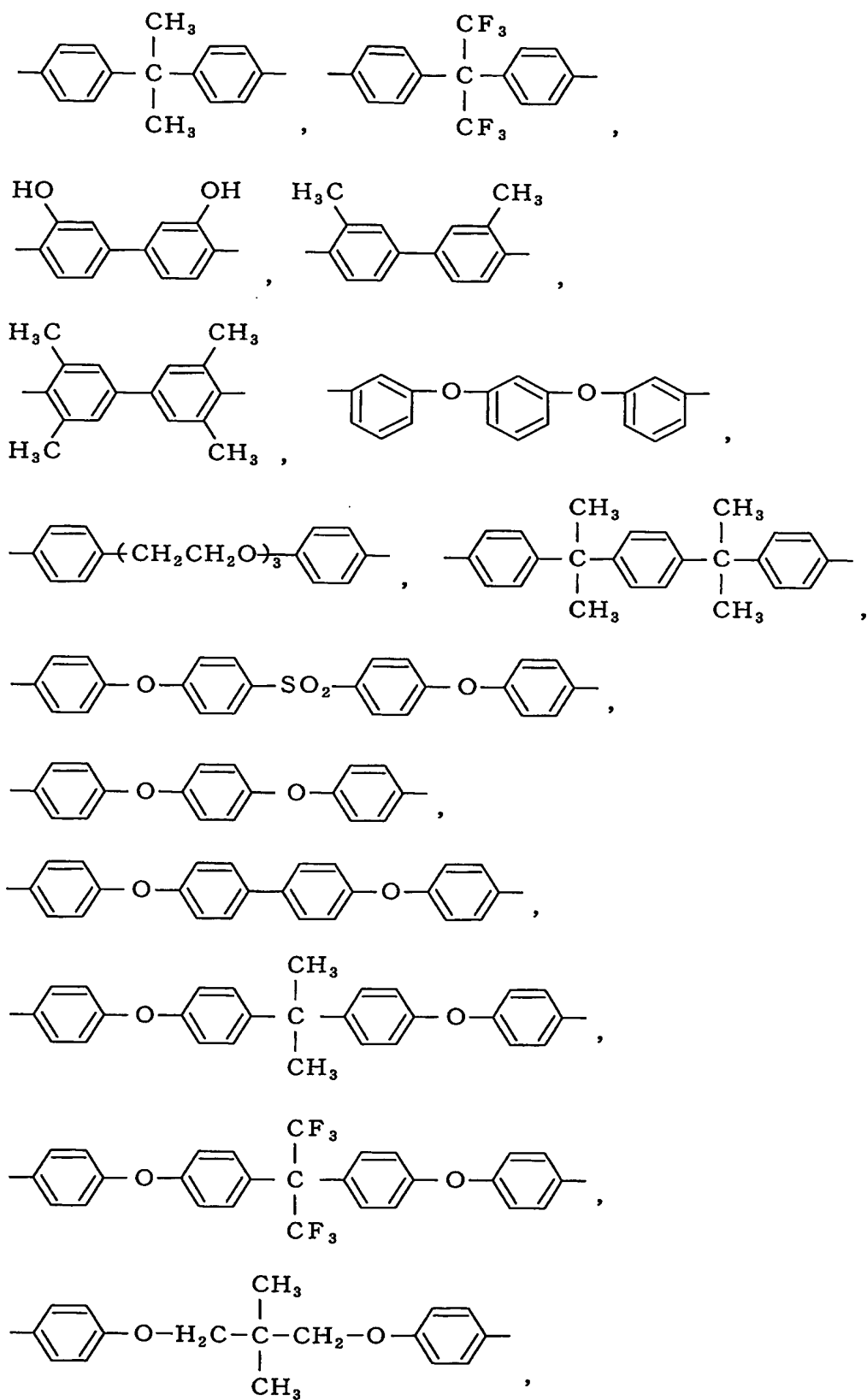
求の範囲第 1 項記載の熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料。

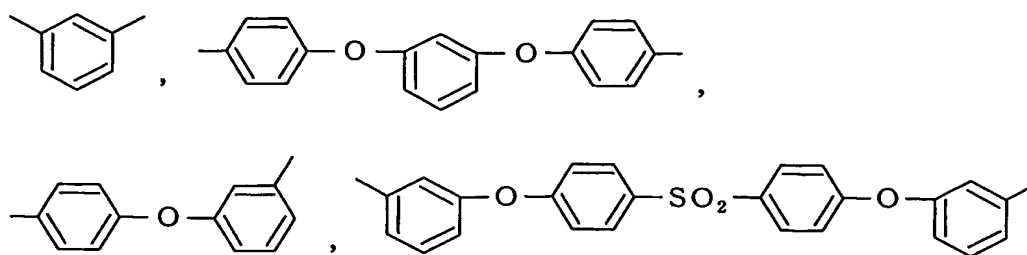
群 (2)



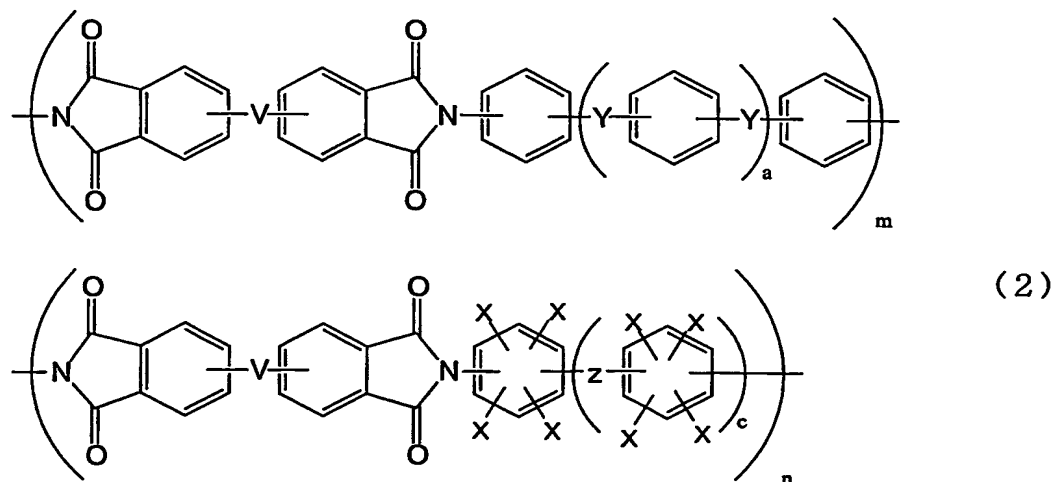
群 (3)







7. 非熱可塑性ポリイミドフィルム的一方の面に請求の範囲第1項記載の熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料からなる層が設けられた積層体。
8. 非熱可塑性ポリイミドフィルム的一方の面に請求の範囲第1項記載の熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料からなる層が、他方の面が前記熱可塑性ポリイミド樹脂からなる層、銅箔からなる層または接着層が設けられた積層体。
9. 非熱可塑性ポリイミド上に形成された熱可塑性ポリイミド樹脂を含む材料からなる層の厚さが10  $\mu\text{m}$ 以下であり、かつ非熱可塑性ポリイミドフィルムの厚さ以下である請求の範囲第7項または第8項記載の積層体。
10. 高分子フィルムとその少なくとも一方の面に熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分を含むポリイミド樹脂組成物からなる層の設けられた積層体であって、該熱可塑性ポリイミド樹脂が下記一般式(2)であらわされる構造を有する熱可塑性ポリイミド樹脂である積層体。



(式中、 $m$ は1以上の整数、 $n$ は0以上の整数、 $V$ は、 $-O-$ また $O-T-O-$ 、または $-C(=O)-O-T-O(C=O)-$ で、 $T$ は二価の有機基を表わす。 $Y$ は、同一または異なって $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_b-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=O)O-$ 、または単結合を表わす。 $a$ および $b$ は独立に0以上5以下の整数である。また $Z$ は、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_d-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=O)O-$ 、または単結合を表わす。 $c$ および $d$ は独立に0以上5以下の整数であり、また $X$ は独立の官能基であり同一または異なって、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-OCN$ 、 $-CN$ から選ばれる1種または2種以上の官能基を含む。)

11. 熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分を含むポリイミド樹脂組成物からなるフィルムの設けられた面と反対の面に、熱可塑性ポリイミド樹脂および熱硬化成分を含むポリイミド樹脂組成物からなるフィルムまたは接着層を設けてなる請求の範囲第10項記載の積層体。
12. 算術平均粗さのカットオフ値0.002mmで測定した値 $R_a1$ が、0.05 $\mu m$ 以上1 $\mu m$ 以下であり、カットオフ値0.1mmで測定した値 $R_a2$ との比 $R_a1/R_a2$ が0.4以上1以下である表面形状を少なくとも片面に有する樹脂フィルム。
13. ポリイミド樹脂を含む請求の範囲第12項記載の樹脂フィルム。
14. 請求の範囲第12項記載の樹脂フィルムを少なくとも1層有する積層体。
15. 前記表面形状を有する表面に金属層が形成された請求の範囲第12項記載の積層体。
16. 請求の範囲第1項、第7項、第8項、第10項または第12項記載の積層体、または樹脂フィルムを用いてなるプリント配線板の製造方法。

17. 少なくとも無電解めっき銅を施す工程を含む請求の範囲第 1 6 項記載のプリント配線板配線板の製造方法。
18. 積層体の熱可塑性ポリイミド樹脂および／または熱硬化成分を含むポリイミド樹脂組成物からなる層の面に金属箔を、他方の面に接着剤を介して内層配線板の回路面を対向させ、加熱および／または加圧を伴った方法で積層する工程と、該積層体の表面の金属箔を除去する工程を含む請求の範囲第 1 6 項記載のプリント配線板の製造方法。
19. 少なくともスパッタ法で金属層を形成する工程を含む請求の範囲第 1 6 項記載のプリント配線板の製造方法
20. 回路形成をサブトラクティブ法により行う請求の範囲第 1 6 項記載のプリント配線板の製造方法。
21. 回路形成をセミアディティブ法により行う請求の範囲第 1 6 項記載のプリント配線板の製造方法。

1/1

FIG. 1

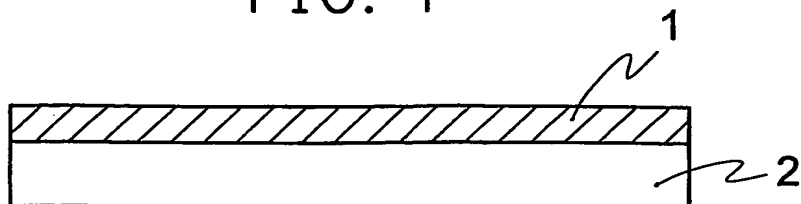


FIG. 2

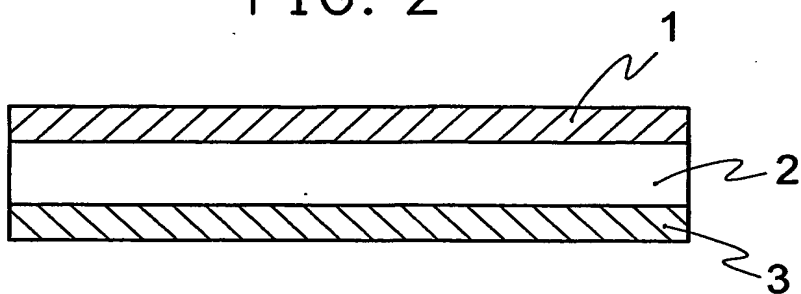


FIG. 3

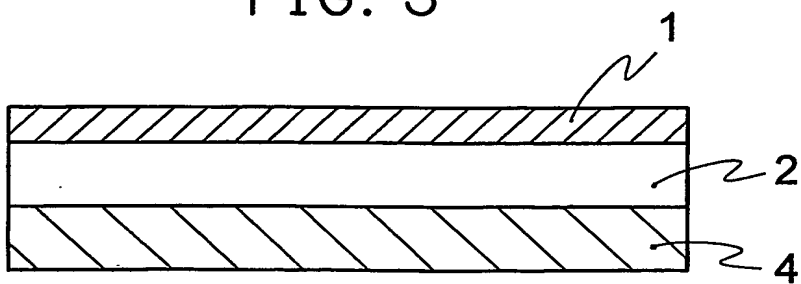
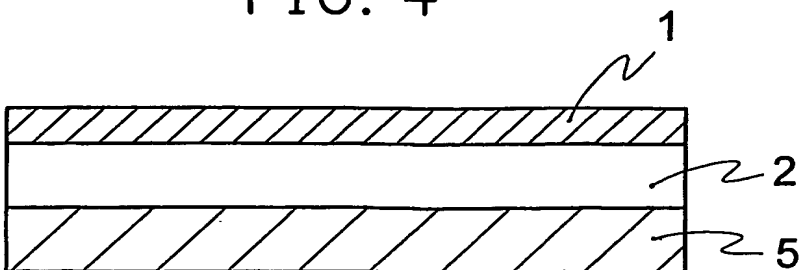


FIG. 4





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15928

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L79/08, B32B27/34, C23C18/22, H05K1/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L79/00-79/08, B32B27/34, C23C18/22, H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | US 6286207 B1 (NEC Corp.),<br>11 September, 2001 (11.09.01),<br>Full text<br>& JP 2000-17444 A                                       | 1-9, 16-21            |
| X         | JP 2002-307608 A (Kaneka Corp.),<br>23 October, 2002 (23.10.02),<br>Claims; Par. No. [0001]<br>(Family: none)                        | 10, 11, 16-21         |
| A         | JP 2001-332864 A (Sumitomo Metal (SMI)<br>Electronics Devices Inc.),<br>30 November, 2001 (30.11.01),<br>Full text<br>(Family: none) | 1-9, 16-21            |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

Date of the actual completion of the international search  
27 January, 2004 (27.01.04)

Date of mailing of the international search report  
10 February, 2004 (10.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L79/08, B32B27/34, C23C18/22, H05K1/03

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L79/00-79/08,  
B32B27/34, C23C18/22, H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X               | US 6286207 B1 (NEC Corporation) 2<br>001.09.11、全文 & JP 2000-17444 A       | 1-9, 16<br>-21   |
| X               | JP 2002-307608 A (鐘淵化学工業株式会社) 200<br>2.10.23、特許請求の範囲、【0001】 (ファミリーな<br>し) | 10, 11,<br>16-21 |
| A               | JP 2001-332864 A (株式会社住友金属エレクトロデ<br>バイス) 2001.11.30、全文 (ファミリーなし)          | 1-9, 16<br>-21   |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.01.2004

国際調査報告の発送日

10.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

辰己 雅夫

4J

2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455